



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Wpływ warunków technologicznych na właściwości tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Author: Kamila Kluczewska-Chmielarz

Citation style: Kluczewska-Chmielarz Kamila. (2020). Wpływ warunków technologicznych na właściwości tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Kamila Kluczewska-Chmielarz

WPŁYW WARUNKÓW
TECHNOLOGICZNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI
TYTANIANU SODOWO-BIZMUTOWEGO
 $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$

Rozprawa doktorska
napisana pod kierunkiem naukowym
dr hab. Doroty Sitko, prof. UP
oraz promotora pomocniczego
dr. inż. Piotra Czai

Katowice 2020

Składam serdeczne podziękowania Pani dr hab. Dorocie Sitko, prof. UP oraz Panu dr. inż. Piotrowi Czai za cenne uwagi oraz merytoryczne wskazówki. Moje podziękowania składam również Panu Profesorowi Janowi Suchaniczowi za mobilizację, wskazówki dotyczące prowadzonych prac badawczych oraz cenne merytoryczne uwagi i prowadzenie podczas pracy naukowej. Swoje podziękowania składam również Panu dr. Krzysztofowi Koniecznemu, za wskazówki podczas opracowywania wyników i dobre rady, gdy pojawiały się niespodziewane problemy podczas prowadzonych badań.

Dziękuję moim Rodzicom i rodzinie za nieustającą wiarę, a przede wszystkim dziękuję mojemu Mężowi, za niezwykłą cierpliwość, podtrzymywanie na duchu i mobilizację w trudnych chwilach podczas pisania tej rozprawy.

Spis treści

| | |
|--|-----------|
| Streszczenie | 5 |
| Abstract | 6 |
| Oznaczenia i terminologia | 7 |
| Wstęp | 12 |
| <i>Cel pracy</i> | 12 |
| 1 Część teoretyczna | 13 |
| 1.1 Ciała stałe | 13 |
| 1.1.1 Rodzaje wiązań chemicznych w ciałach stałych | 13 |
| 1.2 Materiały dielektryczne i ich podział | 14 |
| 1.2.1 Materiały piezoelektryczne | 16 |
| 1.2.2 Materiały piroelektryczne | 18 |
| 1.2.3 Materiały ferroelektryczne | 18 |
| 1.2.4 Przykłady materiałów ferroelektrycznych i ich zastosowania | 19 |
| 1.3 Perowskity | 20 |
| 1.4 Przemiany fazowe | 21 |
| 1.5 Tytanian sodowo-bismutowy $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT) | 23 |
| 1.5.1 Przemiany fazowe w NBT | 24 |
| 1.5.2 Sposoby wzmocnienia właściwości <i>NBT</i> | 25 |
| 1.6 Techniki pomiarowe | 27 |
| 1.6.1 Dyfrakcja rentgenowska | 27 |
| 1.6.2 Badania mikrostrukturalne | 29 |
| 1.6.3 Spektroskopia ramanowska | 29 |
| 1.6.4 Badania dielektryczne | 31 |
| 1.6.5 Przewodnictwo stałe i zmiennoprądowe | 33 |
| 1.6.6 Badania spektroskopii impedancyjnej | 37 |
| 1.6.7 Badania termoelektryczne | 37 |
| 1.6.8 Badania charakterystyk prądowo-napięciowych | 38 |
| 1.6.9 Badania prądów ładowania | 40 |
| 1.6.10 Badania prądów rozładowania | 41 |
| 1.6.11 Badania właściwości ferroelektrycznych | 42 |
| 1.6.12 Badania kalorymetryczne | 45 |
| 1.6.13 Badania rozszerzalności termicznej | 46 |
| 1.6.14 Badania właściwości mechanicznych | 46 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 2 | Część doświadczalna | 49 |
| 2.1 | Warunki technologiczne otrzymywania próbek | 49 |
| 2.2 | Wyznaczanie gęstości otrzymanych próbek metodą Archimedesesa . . . | 54 |
| 2.3 | Polaryzacja próbek | 55 |
| 2.4 | Analiza rentgenowska badanego materiału | 55 |
| 2.4.1 | Analiza rentgenowska badanego materiału po uprzednim przy- łożeniu pola elektrycznego | 58 |
| 2.5 | Analiza składu chemicznego i badań mikrostrukturalnych | 60 |
| 2.6 | Wyniki badań spektroskopii ramanowskiej | 63 |
| 2.6.1 | Wyniki badań spektroskopii ramanowskiej po uprzednim przy- łożeniu pola elektrycznego | 64 |
| 2.7 | Wyniki badań dielektrycznych | 66 |
| 2.7.1 | Wyniki badań dielektrycznych dla próbek spolaryzowanych . . | 71 |
| 2.8 | Wyniki badań przewodnictwa stało- i zmiennoprądowego | 77 |
| 2.9 | Analiza modułu elektrycznego | 85 |
| 2.10 | Wyniki badań właściwości termoelektrycznych | 89 |
| 2.11 | Wyniki badań charakterystyk prądowo - napięciowych | 94 |
| 2.12 | Wyniki badań prądów polaryzacji i depolaryzacji | 97 |
| 2.12.1 | Wyniki badań prądów ładowania | 97 |
| 2.12.2 | Wyniki badań prądów rozładowania | 99 |
| 2.13 | Wyniki badań właściwości ferroelektrycznych | 103 |
| 2.13.1 | Wyniki badań właściwości ferroelektrycznych dla próbek spo- laryzowanych | 108 |
| 2.14 | Wyniki badań kalorymetrycznych | 110 |
| 2.14.1 | Wyniki badań kalorymetrycznych próbek spolaryzowanych . . | 111 |
| 2.15 | Wyniki badań rozszerzalności termicznej | 113 |
| 2.16 | Wyniki badań właściwości mechanicznych | 115 |
| 3 | Podsumowanie i wnioski | 117 |
| 3.1 | Podsumowanie | 117 |
| 3.2 | Wnioski | 119 |
| | Bibliografia | 131 |
| | Spis rysunków | 135 |
| | Spis tabel | 136 |
| | Publikacje autorki | 137 |
| | Udział w konferencjach | 140 |

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie wpływu warunków w jakich został otrzymany ceramiczny tytanian sodowo – bizmutowy $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) na jego właściwości. Postawiono tezę, że różne warunki technologiczne otrzymywania tego materiału mogą w znaczący sposób wpłynąć na jego właściwości, w tym w szczególności na właściwości ferroelektryczne, relaksorowe oraz proces depolaryzacji. Podwyższenie temperatury depolaryzacji, a tym samym rozszerzenie temperaturowego zakresu fazy ferroelektrycznej ma duże znaczenie w przypadku wykorzystania materiału w elektronice.

Wybór tego tematu jest bardzo ważny, gdyż powszechnie stosowany w elektronice związek cyrkonian - tytanian ołowiu (PZT) zgodnie z dyrektywą Unii Europejskiej powinien być wycofany z użycia. Potencjalnym następcą PZT mógłby zostać NBT, jednakże jego właściwości w szczególności piezoelektryczne są od PZT słabsze. W związku z tym zrodziło się pytanie, czy zmiana warunków wytwarzania NBT może te właściwości wzmocnić. W pracy zostaną zaprezentowane wyniki badań przeprowadzonych na próbkach ceramicznych NBT, których warunki wytwarzania różniły się od próbki bazowej:

- krotnością spiekania,
- czasem spiekania,
- metodą wytwarzania (konwencjonalna oraz prasowanie na gorąco).

W pierwszej części pracy zostały przedstawione wiadomości teoretyczne dotyczące materiałów ferroelektrycznych oraz wyniki badań ich właściwości. Przedstawione zostały również dane literaturowe na temat NBT. W drugiej części pracy zaprezentowane zostały warunki technologiczne w jakich wytwarzane były badane próbki oraz wyniki przeprowadzonych badań m.in. strukturalnych, mikrostrukturalnych, mechanicznych, termicznych, elektrycznych. Na końcu pracy przedstawione zostały wnioski z otrzymanych wyników, które pokazują, że przynajmniej część rozbieżności w literaturowych danych eksperymentalnych oraz kontrowersji w ich interpretacji może wynikać z różnych warunków technologicznych otrzymywania próbek NBT.

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić, że warunki technologiczne wpływają na strukturę krystaliczną i mikrostrukturę, właściwości dielektryczne, ferroelektryczne i termiczne. Umożliwiły też wytypowanie najkorzystniejszych warunków technologicznych wytwarzania NBT, generujących najlepsze właściwości materiału. Opracowana metoda wytwarzania badanego materiału poprawia właściwości dielektryczne i ferroelektryczne oraz podwyższa temperaturę depolaryzacji. Badania wykazały również, że wcześniejsze działanie zewnętrznego pola elektrycznego ma znaczący wpływ na właściwości przede wszystkim fazy ferroelektrycznej. Do tej pory nie zostały zbadane prądy rozładowania NBT, prądy ładowania i charakterystyki prądowo-napięciowe, co zostało uzupełnione w ramach niniejszej rozprawy.

Abstract

The purpose of the work was to investigate the influence of conditions in which sodium - bismuth titanate $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) was obtained on its properties. The thesis was put forward that various technological conditions for obtaining this material can significantly affect its properties, including in particular ferroelectric, relaxor and depolarization properties. Increasing the depolarization temperature, and thus expanding the temperature range of the ferroelectric phase is of great importance when using the material in electronics.

The choice of this topic is very important because the commonly used in electronics compound zirconate - lead titanate (PZT) in accordance with the directive of the European Union should be withdrawn from use. NBT could be a potential successor to PZT, however, its piezoelectric properties are weaker than PZT. Therefore, the question arose whether changing the conditions for the fabrication of NBT can strengthen these properties. The dissertation presents the results of tests carried out on samples of NBT in form of ceramics, whose production conditions differed from the base sample by:

- sintering times,
- sintering time,
- method of manufacture (conventional and hot pressing).

The first part of the work presents theoretical knowledge about ferroelectric materials and testing their properties. Literature data on NBT are also provided. The second part of the work presents the technological conditions in which the tested samples were produced and the results of the tests carried out, including structural, microstructural, mechanical, thermal, electrical. At the end of the work the conclusions of the results obtained are presented, which show that at least part of the discrepancies in the experimental literature data and controversy in their interpretation may result from different technological conditions for obtaining NBT samples.

The research allowed to determine that technological conditions affect the crystal structure and microstructure, dielectric, ferroelectric and thermal properties. They also enabled the selection of the most favorable technological conditions for the production of NBT, giving the best material properties. The developed method of producing the tested material improves dielectric and ferroelectric properties and increases the depolarization temperature. Studies have also shown that the previous action of an external electric field has a significant effect on the properties of the ferroelectric phase. So far, NBT discharge currents, charging currents and current-voltage characteristics have not been studied, which was completed as part of this dissertation.

Oznaczenia i terminologia

PZT - $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ - cyrkonian - tytanian ołowiu

NBT - $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ tytanian sodowo - bizmutowy

\vec{P} - wektor polaryzacji

ϵ_0 - przenikalność elektryczna w próżni

χ - podatność elektryczna dielektryka

\vec{E} - wektor natężenia pola elektrycznego

\vec{D} - wektor indukcji elektrycznej

ϵ - przenikalność elektryczna materiału

ϵ_r - względna przenikalność elektryczna

P_i - polaryzacja generowana wzdłuż osi i

d_{ijk} - moduł/współczynnik piezoelektryczny

σ_{jk} - naprężenie mechaniczne

η_{ij} - odkształcenie generowane w określonym kierunku kryształu, po przyłożeniu pola elektrycznego wzdłuż osi x

P_s - polaryzacja spontaniczna

ΔP_s - zmiana polaryzacji spontanicznej

T - temperatura

ΔT - zmiana temperatury

p - współczynnik piroelektryczny

T_C - temperatura Curie

C - stała Curie-Weissa

T_0 - temperatura Curie-Weissa

P_r - polaryzacja resztkowa (pozostała)

E_c - pole koercji

$BaTiO_3$ - tytanian baru

$KNbO_3$ - niobian potasu

$K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ tytanian potasowo - bizmutowy

$SrTiO_3$ - tytanian strontu

$NaNbO_3$ - niobian sodu

$PbZrO_3$ - cyrkonian ołowiu

$CaTiO_3$ - tytanian wapnia zwany perowskitem

ABO_3 - ogólny wzór perowskitów tlenkowych

$R3c$ - grupa przestrzenna w układzie krystalograficznym romboedrycznym (R)

$P4bm$ - grupa przestrzenna w układzie krystalograficznym tetragonalnym (T)

$Pm\bar{3}m$ - grupa przestrzenna w układzie krystalograficznym regularnym (C)

T_d - temperatura depolaryzacji

T_m - temperatura, w której występuje maksimum przenikalności elektrycznej

XRD - ang. *X-Ray Diffractor* - dyfrakcja promieni rentgenowskich

θ - kąt odbłyску

λ - długość fali
 hkl - rodzina równoległych płaszczyzn sieciowych
 d_{hkl} - odległość międzypłaszczyznowa
 n - liczba naturalna, rząd refleksu dyfrakcyjnego
 I_{hkl} - intensywność linii dyfrakcyjnej
 F_{hkl} - czynnik struktury
 LP - czynnik Lorenza i polaryzowalności
 $D(T)$ - czynnik temperatury, który uwzględnia wpływ drgań termicznych w kryształach
 A - czynnik absorpcji
 p_{hkl} - czynnik krotności płaszczyzn sieciowych
 s - parametr określający dokładność dopasowania dyfraktogramu eksperymentalnego do wzorca teoretycznego
 R_{wp} - aktualna wartość dopasowania
 R_{ex} - spodziewana wartość dopasowania
 y_0 - zmierzona intensywność
 y_c - obliczona intensywność
 i - liczba punktów pomiarowych
 SEM - ang. *Scanning Electron Microscopy* - skaningowa mikroskopia elektronowa
 EDS - ang. *Energy Dispersive Spectroscopy* - spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
 $h\nu_0$ - energia fotonu padającego
 $h\nu_R$ - energia fotonu rozproszonego
 ΔE - różnica poziomów oscylacyjnych
 q - drgania normalne
 f - częstotliwość
 f_p - częstotliwość promieniowania padającego
 f_{osc} - częstotliwość drgań
 δ - kąt strat dielektrycznych
 $\tan\delta$ - tangens kąta strat dielektrycznych
 C - pojemność kondensatora - dielektryka
 C_0 - pojemność kondensatora próżniowego
 S - powierzchnia elektrod (okładek)
 d - odległość między okładkami (grubość dielektryka)
 U - napięcie
 R - oporność kondensatora
 V_O - wakansje tlenowe
 V_A - wakansje kationowe
 O_O^X - kation tlenu w węzle podsieci anionowej (bez ładunku)
 V_O^X - wakansja tlenowa (bez ładunku)
 V^\bullet - wakansja (ładunek +1)
 $V_O^{\bullet\bullet}$ - wakansja tlenowa (ładunek +2)
 e' - elektron (ładunek ujemny)
 h^\bullet - dziura elektronowa (ładunek dodatni)
 σ_{dc} - przewodnictwo stałoprądowe
 σ_{ac} - przewodnictwo zmiennoprądowe
 e - ładunek elektronu (lub dziury)
 n - koncentracja ładunków

μ - ruchliwość ładunków
 V_B - objętość strefy Briliouina
 f - funkcja nierównowagowa określona przez $f(r, k, t)$ - prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w tym stanie
 r - wektor położenia
 k (k') - wektor w przestrzeni quasi-pędu (wektor falowy)
 t - czas
 v - wektor prędkości przemieszczania się cząsteczki o składowych (v_x, v_y, v_z)
 \hbar - stała Plancka podzielona przez 2π
 F - siła działająca na elektron w punkcie r w chwili czasu t
 ∇_r - gradient położenia
 ∇_k - gradient pędu
 $d\tau_k$ - zmienna całkowania po objętości w przestrzeni wektorowej k (w przestrzeni pędu)
 $W(k, k')$ - prawdopodobieństwo przejścia elektronu ze stanu (r, k) do stanu (r', k')
 τ - czas relaksacji
 m^* - masa efektywna nośnika
 v - prędkość nośnika
 λ - średnia droga swobodna
 $Ep(T)$ - energia wiązania polaronowego
 ΔEp - szerokość pasma polaronowego
 μ_{band} - ruchliwość pasmowa
 μ_{hop} - ruchliwość hoppingowa
 k_B - stała Boltzman'a
 Z^* - impedancja
 Z' - część rzeczywista impedancji
 Z'' - część urojona impedancji
 Y^* - admitancja
 Y' - część rzeczywista admitancji
 Y'' - część urojona admitancji
 ε^* - przenikalność
 ε' - część rzeczywista przenikalności
 ε'' - część urojona przenikalności
 M^* - moduł elektryczny
 M' - część rzeczywista modułu elektrycznego
 M'' - część urojona modułu elektrycznego
 E_α - siła elektromotoryczna
 α - współczynnik Seebeck'a
 E_0 - wartość siły elektromotorycznej przy $\Delta T = 0$
 N_c - efektywna gęstość stanów w pasmie przewodzenia
 I - natężenie prądu
 J - gęstość prądu
 \vec{J} - wektor gęstości prądu
 \vec{D} - wektor indukcji elektrycznej
 \vec{E} - wektor natężenia pola elektrycznego
 n_0 - koncentracja swobodnych nośników
 V_{TFL} - wartość napięcia, przy którym zapełniają się pułapki
 N_t - gęstość objętościowa pułapek

I_d - natężenie prądu depolaryzacji
 I_c - natężenie prądu ładowania
 I_p - natężenie prądu polaryzacji
 I_g - natężenie prądu przewodnictwa
 k_p - współczynnik elektromechaniczny
 W_E - całkowita wartość energii elektrycznej doprowadzonej do materiału piezoelektrycznego
 W_{EM} - wartość energii elektrycznej, która została przekształcona w energię mechaniczną
 W_M - całkowita wartość energii mechanicznej doprowadzonej do materiału piezoelektrycznego
 W_{ME} - wartość energii mechanicznej, która została przekształcona w energię elektryczną
 λ_n - długość fali rzędu n (n - rząd drgań harmonicznych)
 a - rozmiar próbki piezoelektrycznej
 f_n - częstotliwość fali stojącej
 $v = \sqrt{\frac{c}{\rho}}$ - prędkość rozchodzenia się fali w materiale
 c - współczynnik sprężystości
 k_{33} - współczynnik sprężenia elektromechanicznego
 d_{33} - współczynnik piezoelektrycznego
 f_r - częstotliwość rezonansu
 f_a - częstotliwość antyrezonansu
 l - wysokość próbki
 S_{33}^E - współczynnik podatności sprężystej przy zerowym (względnie stałym) polu elektrycznym
 S_{33}^D - współczynnik podatności sprężystej przy zerowej (względnie stałej) indukcji elektrycznej
 ϵ_{33}^T - przenikalność elektryczna przy zerowym (względnie stałym) naprężeniu
 ρ - gęstość materiału
 U_c - napięcie koercji
 E_c - natężenie pola koercji
 P_{max} - polaryzacja maksymalna
 Q - ładunek
 E_{max} - maksymalne natężenie pola elektrycznego
 U_{max} - maksymalne napięcie przyłożone do kondensatora
 U_{sk} - napięcie skuteczne
DSC - ang. *Differential Scanning Calorimetry* - różnicowa kalorymetria skaningowa
 Δl - zmiana liniowych rozmiarów próbki
 l_0 - wyjściowa wartość rozmiaru liniowego
 α - współczynnik liniowy rozszerzalności cieplnej
 σ - naprężenie
 F - siła rozciągająca
 S - pole przekroju poprzecznego materiału
 E - moduł Young'a
 Δl - wydłużenie pręta
 l - długość początkowa
 G - moduł Kirchhoff'a
 τ - naprężenie styczne

γ - kąt przesunięcia
 ν - liczba Poisson'a
 K - moduł objętościowy (ściśliwości, Helmholtz'a)
 Δ - względna zmiana objętości
 v_L - prędkość rozchodzenia się fali podłużnej
 v_T - prędkość rozchodzenia się fali poprzecznej
 m_p - ciężar próbki w powietrzu
 m_w - ciężar próbki w wodzie destylowanej
 E_a - energia aktywacji
 $N(E_f)$ - gęstość stanów na poziomie Fermiego
 R_{min} - minimalny dystans przeskoku
 W_m - energia wiązania
 V_{SCLC} - wartość napięcia, przy którym zachodzi przejście pomiędzy zachowaniem określonym prawem Ohma a prawem prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym (ang. *space charge limited currents*, SCLC)
 T_{sr} - temperatura średnia
 θ - współczynnik określający stan pułapkowania
 n_t - gęstość spułapkowanych ładunków
 E_t - energia pułapek poniżej krawędzi pasma przewodzenia
 T_{R-T} - temperatura przemiany pomiędzy fazą romboedryczną i tetragonalną

Wstęp

Wśród materiałów ferroelektrycznych najbardziej znanymi są materiały na bazie ołowiu, a najbardziej popularnym jest roztwór stały *cyrkonian-tytanian ołowiu* $PbZrO_3 - PbTiO_3$ (*PZT*). Związek ten cechuje się przede wszystkim optymalnymi właściwościami piezoelektrycznymi oraz dielektrycznymi. To sprawia, że materiał ten znajduje zastosowanie m.in. w czujnikach (sensorach), elementach wykonawczych (aktuatorach), układach pamięci oraz innych elementach urządzeń elektronicznych.

Ze względu na toksyczność ołowiu, Unia Europejska wprowadziła szereg dyrektyw (2002/95/WE z dn. 27.01.2003, 2011/65/UE z dn. 08.06.2011, 2014/69/UE z dn. 13.03.2014), które zalecają ograniczenie stosowania ferroelektryków ołowio- wych. W związku z tym poszukuje się ferroelektryków bezołowiowych, mogących zastąpić materiały ołowiowe.

Materiały takie powinny posiadać właściwości porównywalne do *PZT*. Kation ołowiu (Pb^{2+}) cechuje się wysoką polaryzowalnością, dużym promieniem jonowym, tworzeniem wiązań chemicznych o dużej dystorsji sieci oraz posiada dwa wolne elektrony. Wprowadzie podobne cechy mają kationy takich pierwiastków jak tellur (Te^{4+}), antymon (Sb^{3+}) czy bizmut (Bi^{3+}), jednak tellur jest zaliczany do pierwiastków toksycznych, a antymon ma mały promień jonowy. Natomiast kation bizmutu oprócz cech podobnych do kationu Pb^{2+} , jest dodatkowo pierwiastkiem nietoksycznym.

Związki na bazie *Bi* są dość łatwe do otrzymania, a ich wytworzenie wiąże się z niskimi kosztami. Jednakże, niektóre właściwości tych materiałów (szczególnie piezoelektryczne) są słabsze od *PZT*.

Cel pracy

Celem pracy jest zbadanie wpływu warunków technologicznych na właściwości tytanianu sodowo-bizmutowego $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$. Postawiona została teza, że warunki technologiczne wytwarzania tego materiału mogą mieć istotny wpływ na jego właściwości m.in. mechaniczne, dielektryczne, elektryczne, ferroelektryczne, termiczne oraz strukturalne. Relacja warunki technologiczne - właściwości może mieć istotne znaczenie dla możliwości zastosowania NBT.

Rozdział 1

Część teoretyczna

1.1 Ciała stałe

Kilkaset lat temu ciała dzielono pod względem stanu w jakim występują w przyrodzie, tj. stanu stałego, ciekłego i gazowego. W inżynierii materiałowej najczęściej stosowane są ciała w stanie stałym, z których można wytworzyć wyroby, będące przydatne człowiekowi [1,2]. Materiały te w inżynierii materiałowej zwykle dzieli się na **materiały naturalne**, które aby mogły zostać zastosowane w technice muszą zostać poddane jedynie pewnej obróbce (np. drewno, kamień, skały, minerały), oraz **materiały inżynierskie**, które otrzymuje się z surowców naturalnych - materiały te najczęściej stosowane są w technice. Materiały inżynierskie dzielimy na: *metale* i ich *stopy*, materiały *niemetaliczne* - *polimery* oraz materiały *ceramiczne*, materiały *kompozytowe* [1,2].

Materiały ceramiczne są to materiały (zbudowane z substancji, które nie są metalami ani stopami metali) otrzymywane zwykle w procesie spiekania [2]. W dużej mierze materiałami tymi są tlenki bądź związki chemiczne metali z pierwiastkami typu azot, węgiel, bar [2].

Ceramiką specjalną nazywa się materiał ceramiczny, przeznaczony do stosowania w elektronice, tworzywa ogniotrwałe oraz materiały ceramiczne przeznaczone do celów medycznych. Materiały takie są niepodatne na działanie wysokich temperatur i szoków termicznych oraz czynników chemicznych, cechują się również dużą twardością oraz dobrymi innymi właściwościami mechanicznymi (z wyjątkiem uderności i wytrzymałości na rozciąganie), a także posiadaniem właściwości dielektrycznych [2]. Ceramikę cechuje również kruchość, przez co nie można wykonać jej obróbki mechanicznej oraz trudność w jej łączeniu z innymi materiałami (w tym z inną ceramiką).

1.1.1 Rodzaje wiązań chemicznych w ciałach stałych

Na stabilność materiałów wpływa sposób i siła oddziaływania atomów między sobą. Siły, które działają pomiędzy atomami (cząsteczkami) nazywamy *wiązaniem międzycząsteczkowym* (międzyatomowym) [1]. Wiązania chemiczne dzieli się na wiązania pierwotne (*jonowe*, *kowalencyjne*, *metaliczne*) oraz wiązania wtórne (*siły van der Waalsa*, *wodorowe*). Wiązania jonowe, kowalencyjne i metaliczne zalicza się do *wiązań silnych*, a wodorowe i van der Waalsa do *wiązań słabych*.

Wiązania jonowe powstają w wyniku dążenia atomów, charakteryzujących się

dużą różnicą w elektroujemności do utworzenia struktury oktaedru, co prowadzi do przyłączenia elektronów walencyjnych jednego atomu przez drugi atom [1]. Wiązania te opierają się zatem na przyciąganiu się atomów przeciwnych ładunków (elektrostatyka).

Wiązania kowalencyjne (atomowe) są wynikiem uwspólnienia elektronów walencyjnych powiązanych ze sobą atomów.

Wiązania metaliczne powstają pomiędzy atomami pierwiastków metalicznych. Atomy ustawione między sobą w niewielkiej odległości uwalniają swoje elektrony walencyjne, które stają się wspólne dla wszystkich atomów oraz mogą się swobodnie przemieszczać, w wyniku czego powstaje tzw. *gaz elektronowy*.

Wiązania van der Waalsa powstają pomiędzy dipolami elektronowymi cząsteczek.

Wiązania wodorowe powstają między cząsteczkami spolaryzowanymi w wyniku oddziaływania elektrostatycznego atomu wodoru z elektroujemnym atomem z wolnymi parami elektronowymi [1].

W metalach występuje głównie wiązanie metaliczne, w półprzewodnikach - kowalencyjne, natomiast w ceramice (i szklach) - wiązania kowalencyjne i jonowe, w polimerach - kowalencyjne, van der Waalsa i wodorowe [1, 3, 4]. Energię poszczególnych wiązań przedstawia tabela 1.1.

Tabela 1.1: *Energie wiązań chemicznych [4]*

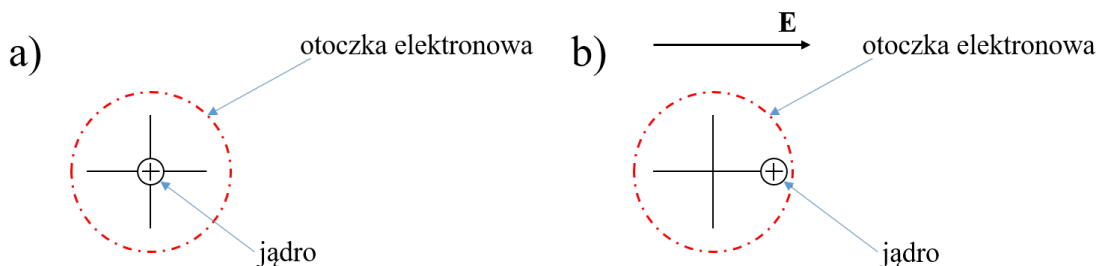
| Wiązanie | Energia wiązania | |
|----------------|------------------|-----------|
| | [kJ/mol] | [eV/atom] |
| Jonowe | 625-1550 | 104-257 |
| Kowalencyjne | 520-1250 | 86-207 |
| Metaliczne | 100-800 | 17-133 |
| van der Waalsa | < 40 | < 6, 5 |
| Wodorowe | 20 | |

1.2 Materiały dielektryczne i ich podział

Dielektryki są to materiały, które bardzo słabo przewodzą prąd elektryczny, a ich oporność właściwa jest powyżej $10^9 \Omega cm$ [3, 5, 6]. Dielektryki posiadają *cząsteczki niepolarne*, czyli takie, w których przy braku zewnętrznego pola elektrycznego, środki ciężkości dodatnich i ujemnych ładunków pokrywają się (ich momenty dipolowe są równe zero). W dielektrykach znajdują się również *cząsteczki polarne*, czyli cząsteczki, których elektrony są niesymetrycznie rozmieszczone względem jądra, a środki ciężkości dodatnich i ujemnych ładunków nie pokrywają się, przez co tworzą *stały moment dipolowy*. Umieszczenie cząsteczki niepolarnej w zewnętrznym polu elektrycznym indukuje w niej *elektryczny moment dipolowy*. Zatem, w dowolnie małej objętości materiału powstaje sumaryczny, elektryczny moment dipolowy różny od zera. Materiał wówczas nazywa się *spolaryzowanym* [3, 5, 7, 8]. Cząsteczki wchodzące w skład dielektryka mogą ulegać różnym rodzajom polaryzacji [3, 5, 7, 8]:

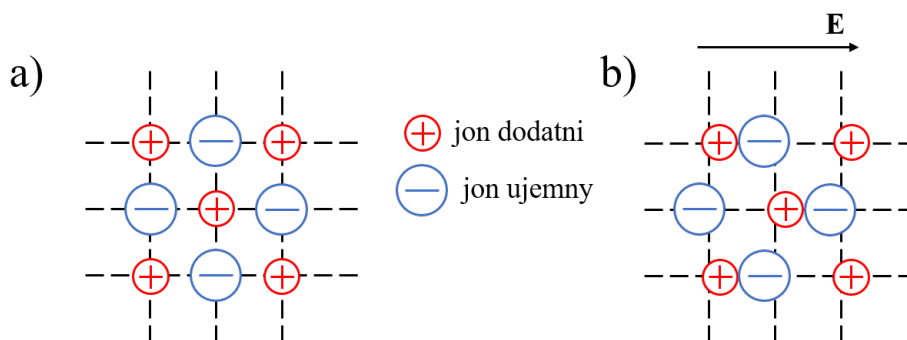
- *elektronowej* - w której powłoki elektronowe atomu ulegają deformacji - przesuwają się one względem jądra atomu po przyłożeniu pola elektrycznego (rys. 1.1).

Polaryzacja ta powstaje we wszystkich materiałach dielektrycznych (w czasie rzędu $10^{-15} - 10^{-14}s$);



Rysunek 1.1: Schemat polaryzacji elektronowej: a) bez pola elektrycznego, b) pod polem elektrycznym [7]

- *jonowej* - gdzie jony dodatnie i ujemne przesuwają się względem siebie i ich położenia w kryształach (rys.1.2). Siła oddziaływania zewnętrznego pola elektrycznego na jony równoważona jest przez siły sprężystości. Polaryzacja taka (z czasem jej powstawania rzędu $10^{-13} - 10^{-12}s$) występuje w dielektrykach z wiązaniami jonowymi;

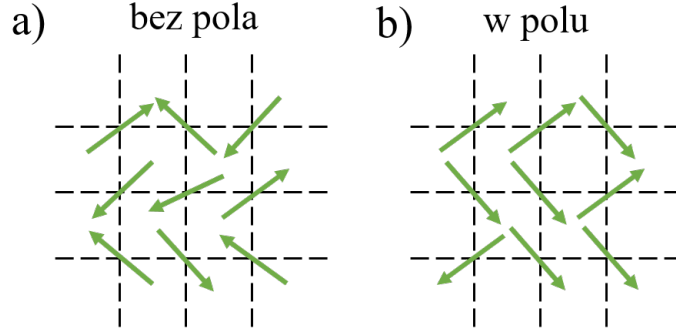


Rysunek 1.2: Schemat polaryzacji jonowej: a) bez pola elektrycznego, b) w polu elektrycznym [7]

- *dipolowej (orientacyjnej)* - gdzie cząsteczki posiadające stały moment dipolowy, orientowane są w kierunku przyłożonego pola elektrycznego (rys.1.3). Bez przyłożonego pola, dipole mogą być zorientowane w sposób chaotyczny (wypadkowy moment dipolowy jest równy zero). Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje orientację dipoli w kierunku pola. Częściowa orientacja dipoli może wystąpić w stałych materiałach dielektrycznych, a w przypadku cieczy i gazów – całkowita orientacja dipoli możliwa jest zawsze.

Wektor polaryzacji \vec{P} określa się jako średni moment dipolowy p_i jednostki objętości V (lub jako gęstość ładunku na powierzchni prostopadłej do kierunku polaryzacji) [3, 5, 9], wyrażona wzorem:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n p_i. \quad (1.1)$$



Rysunek 1.3: Schemat polaryzacji dipolowej [7]

W elektrostatyce, wektor polaryzacji \vec{P} można też określić wzorem:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (1.2)$$

gdzie: $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} F/m$ - przenikalność elektryczna w próżni, χ - podatność elektryczna dielektryka, \vec{E} - wektor natężenie pola elektrycznego.

Aby opisać wektor polaryzacji elektrycznej \vec{P} wykorzystuje się również wektor indukcji elektrycznej \vec{D} , definiowany przez całkowitą gęstość ładunku na elektronach [3, 5, 9]:

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (1.3)$$

gdzie: ε - to przenikalność elektryczna, ε_r - to względna przenikalność elektryczna. Wektor \vec{D} można przedstawić również równaniem [5, 9]:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.4)$$

Z równania 1.2 oraz 1.4 otrzymujemy związek łączący przenikalność i podatność elektryczną:

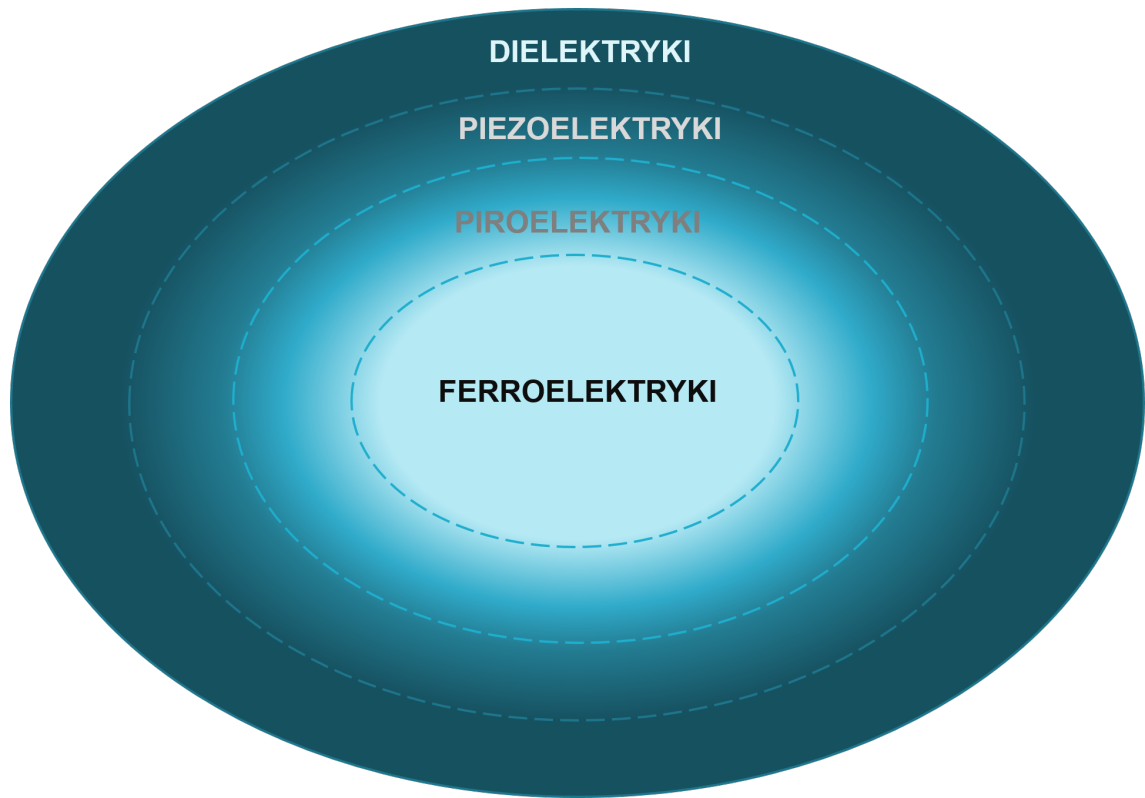
$$\chi = \varepsilon_r - 1, \quad (1.5)$$

gdy dielektryk wykazuje anizotropię, to χ i ε_r są wielkościami tensorowymi [9].

Wśród materiałów dielektrycznych można wyróżnić trzy podgrupy: piezoelektryki, piroelektryki oraz ferroelektryki. Rysunek 1.4 przedstawia podział materiałów dielektrycznych. Jak widać na tym rysunku, materiały ferroelektryczne posiadają zarówno właściwości dielektryczne, piezoelektryczne jak i piroelektryczne. Natomiast materiały, należące do którejś z pozostałych grup, niekoniecznie posiadają właściwości ferroelektryczne.

1.2.1 Materiały piezoelektryczne

Jak wspomniano wcześniej, jednym ze sposobów zmiany polaryzacji materiału dielektrycznego jest poddanie go działaniu pola elektrycznego. Efekt ten można uzyskać również w wyniku działania innych czynników, jak temperatura czy naprężenia mechaniczne [6, 10–13]. Zmianę polaryzacji w wyniku naprężeń mechanicznych nazywa się *efektem piezoelektrycznym*, a dielektryki, w których taki efekt występuje - *materiałami piezoelektrycznymi* [6, 10–13]. Wyróżnia się dwa rodzaje efektu piezoelektrycznego:



Rysunek 1.4: Podział materiałów dielektrycznych

- *prosty* - gdy naprężenie mechaniczne wytwarza ładunki elektryczne,
- *odwrotny* - gdy działanie zewnętrznego pola elektrycznego odkształca materiał.

Prosty efekt piezoelektryczny został odkryty w 1846 roku przez Piotra i Jakuba Curie, którzy zauważyli, że wyindukowana wartość ładunków jest wprost proporcjonalna do przyłożonego naprężenia. W wyniku dalszych badań zauważono, że efekt piezoelektryczny jest ściśle związany z krystaliczną budową materiałów.

Efekt piezoelektryczny opisuje się w notacji tensorowej następująco:

- prosty:

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}, \quad (1.6)$$

dla $i, j, k = 1, 2, 3$

- odwrotny:

$$\eta_{ij} = d_{kij}E_k, \quad (1.7)$$

gdzie P_i to polaryzacja generowana wzdłuż osi i , σ_{jk} - składowa tensora naprężenia mechanicznego, d_{kij} - współczynnik piezoelektryczny, η_{ij} - odkształcenia generowane w określonym kierunku kryształu, po przyłożeniu pola elektrycznego wzdłuż osi x_i .

Dodatkowo, osie w następujących grupach punktowych: 1, 2, m , $mm2$, 4, $4mm$, 3, $3m$, 6, $6mm$ są polarne, a polaryzacja występująca w kryształach należących do tych grup (nazywanych *polarnymi*) jest nazywana *spontaniczną* [14].

1.2.2 Materiały piroelektryczne

Jak wspomniano wcześniej *polaryzacja spontaniczna* występuje jedynie w niektórych strukturach krystalograficznych. Pojawienie się tej polaryzacji wyjaśnia się na podstawie różnych modeli - jedne rozpatrują tzw. katastrofę polaryzacyjną, która polega na asymetrycznym przesunięciu jonów w sieci, w wyniku działania pola elektrycznego; inne rozpatrują fonony (drgania) optyczne o bardzo niskiej częstotliwości, gdzie dochodzi do przeciwsobnych drgań jonów dodatnich i ujemnych tworząc dipol elektryczny, odpowiedzialny za powstanie polaryzacji spontanicznej. Częstotliwość jednego modu optycznego jest bardzo mała, w wyniku czego powstaje trwały moment dipolowy [7, 10, 15].

Zmiana polaryzacji spontanicznej ΔP_s wynikająca ze zmiany temperatury ΔT nazywa się *efektem piroelektrycznym*:

$$\Delta P_s = p\Delta T, \quad (1.8)$$

gdzie p oznacza współczynnik piroelektryczny.

Materiały dielektryczne, w których występuje polaryzacja spontaniczna nazywamy *piroelektrykami*, przy czym w tym przypadku niemożliwą jest zmiana (odwrócenie) kierunku tej polaryzacji polem elektrycznym.

1.2.3 Materiały ferroelektryczne

Materiały ferroelektryczne są podgrupą materiałów piroelektrycznych. To co cechuje te materiały, to przede wszystkim, występowanie w pewnym przedziale temperatur *polaryzacji spontanicznej*, odwracalnej zewnętrznym polem elektrycznym [7, 16–22].

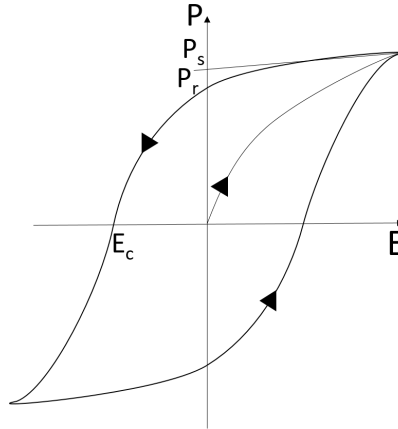
Zanik polaryzacji spontanicznej występuje w temperaturze T_C zwanej *temperaturą Curie*. Powyżej tej temperatury, materiał znajduje się w fazie paraelektrycznej (zanika struktura domenowa), w której spełnione jest prawo Curie-Weissa:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}, \quad (1.9)$$

gdzie C - stała Curie-Weissa, T_0 - temperatura Curie-Weissa.

Kryształ ferroelektryczny zbudowany jest z obszarów nazywanych *domenami* [3, 5]. Wewnątrz tych obszarów polaryzacja spontaniczna ma ten sam kierunek, a w sąsiednich domenach jej kierunek może być inny. Domeny rozdzielone są tzw. *ścianami domenowymi* [5, 23]. Polaryzując ferroelektryk w jednym kierunku, po czym zmieniając kierunek pola uzyskuje się krzywą nazywaną *pętlą histerezy elektrycznej* (rys. 1.5). Jest to związane z tym, że przyłożenie pola elektrycznego do materiału powoduje przeorientowanie domen w kierunku działającego pola, w wyniku czego zachodzi szybki wzrost polaryzacji. Polaryzacja spontaniczna osiąga maksymalny poziom (nasycenie) przy odpowiednio dużym natężeniu pola elektrycznego. Po wyłączeniu pola elektrycznego polaryzacja pozostaje - jest to tzw. *polaryzacja resztkowa (pozostała, szczątkowa)* P_r . Przyłożenie pola elektrycznego w przeciwnym kierunku powoduje stopniową depolaryzację materiału, aż do całkowitego jej zaniku. Pole przy którym ta depolaryzacja zachodzi nazywamy *polem koercji* E_c . Zmiana orientacji domen jest coraz trudniejsza wraz ze wzrostem częstotliwości przykładanego pola elektrycznego. Możliwość zmiany orientacji domen znika powyżej częstotliwości 10^4 Hz [5, 23].

Ferroelektryki cechują się wysoką wartością przenikalności elektrycznej.



Rysunek 1.5: Pętla histerezy elektrycznej [6]

1.2.4 Przykłady materiałów ferroelektrycznych i ich zastosowania

Ze względu na strukturę materiałów ferroelektrycznych, można je podzielić na pięć grup [24]:

- I związki zawierające oktaedry tlenowe - np. *perowskity*;
- II związki zawierające wiązania wodorowe;
- III ciekłe kryształy;
- IV polimery organiczne;
- V kompozyty ceramiczno-polimerowe.

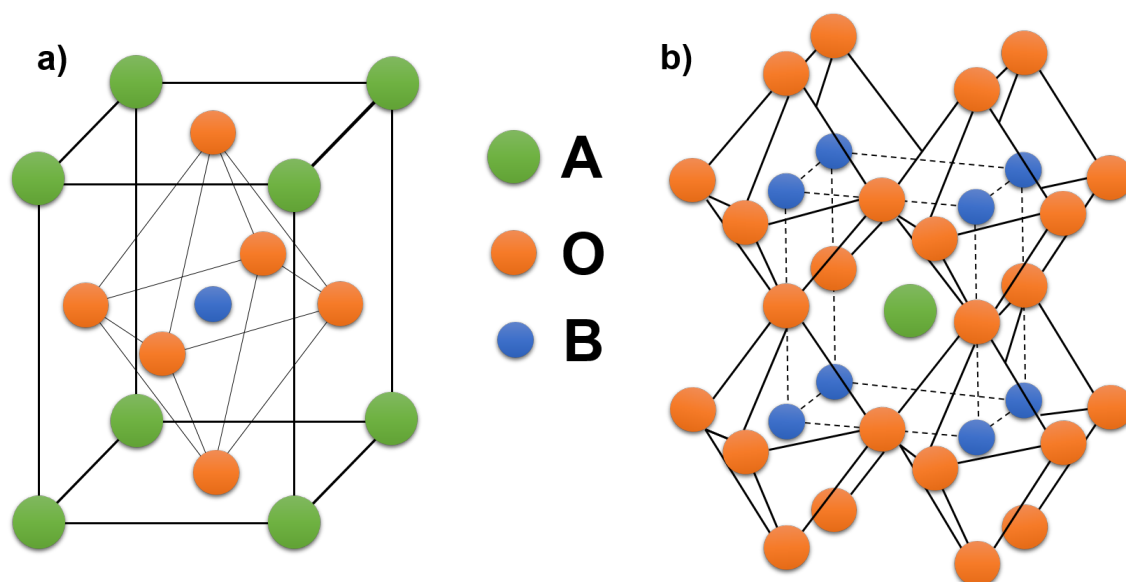
Wśród najpopularniejszych materiałów ferroelektrycznych można wymienić: $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, $SrTiO_3$, $NaNbO_3$, $PbZrO_3$, $PbZrO_3 - PbTiO_3$. Ze względu na swoją strukturę, są one przedstawicielami grupy materiałów nazywanych *perowskitami*. Niektóre z wymienionych materiałów, ze względu na ich silne właściwości piezoelektryczne są szeroko stosowane w technice.

Przykłady zastosowania materiałów ferroelektrycznych:

- kondensatory o dużej pojemności;
- mierniki natężenia pola elektrycznego;
- pulsacyjne systemy inżynieryjne;
- FRAM/FeRAM;
- wyświetlacze ciekłokrystaliczne (np. monitory LCD);
- urządzenia mikrofalowe (elektronicznie przestrajane anteny i filtry).

1.3 Perowskity

Perowskity tlenkowe (inaczej *tlenkowo-oktaedryczne*) są grupą materiałów, których struktura przypomina strukturę tytanianu wapnia CaTiO_3 (nazywanego perowskitem). Ogólna struktura związków ma postać ABO_3 , przy czym kationy pierwiastka A mogą mieć wartościowość z zakresu od $+1$ do $+3$, natomiast kationy pierwiastka B od $+3$ do $+6$. Poglądowe przedstawienie komórki elementarnej oraz fragmentu sieci krystalograficznej perowskitu prezentuje rysunek 1.6.



Rysunek 1.6: Perowskit o strukturze ABO_3 : a) komórka elementarna, b) fragment sieci krystalograficznej, A, B, O - pierwiastki wchodzące w skład związku [15]

Kationy pierwiastka B znajdują się wewnątrz każdego oktaedru, natomiast w przestrzeniach między oktaedrami znajdują się jony pierwiastka A . W sytuacji idealnej, geometryczne środki jonów A, B i O pokrywają się ze sobą. Wówczas mamy do czynienia z strukturą niepolarną. Jeżeli jony A i B zostaną przesunięte względem jonu O , to powstaje moment dipolowy. Do takiej sytuacji dochodzi w wyniku przemiany fazowej [25].

Jak widać z rysunku 1.6, tlenki o strukturze perowskitu cechują się prostą strukturą krystaliczną, nieskomplikowanym składem chemicznym oraz łatwością otrzymywania zarówno mono- jak i polikrystalów.

Zasadniczo, przemiany fazowe w tych materiałach mogą zachodzić przez przemieszczenie kationu B , skreścanie oktaedru lub w wyniku kombinacji obu tych mechanizmów.

1.4 Przemiany fazowe

Jednolitą część układu fizycznego, która oddzielona jest od innych części układu powierzchniami, tzw. *granicami faz*, nazywamy *fazą*. Na granicach faz dochodzi do zmiany właściwości fizycznych lub chemicznych w sposób skokowy. Z kolei termodynamiczny proces (gdy jedna faza przechodzi w drugą), zapewniający minimalizację energii swobodnej układu nazywamy *przemianą fazową* [26, 27]. Przykładami przemian fazowych są: krystalizacja, topnienie, parowanie czy skraplanie (dochodzi do zmiany stanu skupienia) oraz przemiany alotropowe (gdzie zmiana stanu skupienia nie zachodzi).

Przemiany fazowe można podzielić ze względu na: zmianę symetrii - *przemiany strukturalne* oraz *przemiany izostrukturalne (izomorficzne)*; mechanizmy przemiany fazowej - *translacyjne* oraz *porządek-nieporządek* [27, 28]. Opierając się na teorii termodynamicznej przemiany fazowej, zakładającej istnienie *parametru uporządkowania*, którego niewielka zmiana powoduje zmianę symetrii układu, przemiany fazowe można podzielić na [23, 25, 27, 28]:

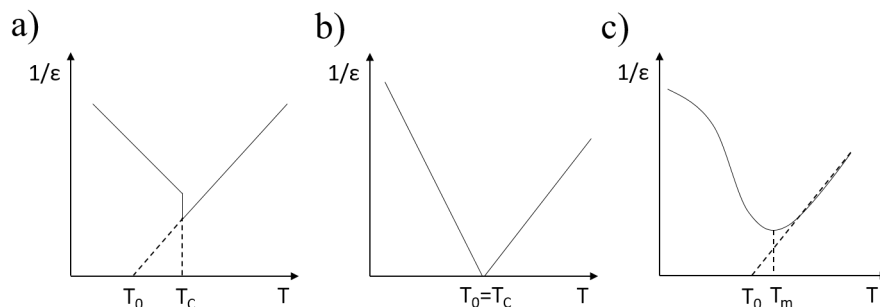
- I *przemiany fazowe I-go rodzaju* - w sposób skokowy zmienia się parametr uporządkowania (np. energia wewnętrzna, objętość, polaryzacja spontaniczna [25, 28]), a $T_0 < T_C$ (rys. 1.7); dochodzi do pochłaniania lub uwalniania utajonego ciepła przemiany [23, 25, 27, 28]. W tej przemianie może dojść, w pewnym zakresie temperatur, do współistnienia fazy uporządkowanej (niskotemperaturowej) i nieuporządkowanej (wysokotemperaturowej);
- II *przemiany fazowe II-go rodzaju* - parametr uporządkowania zmienia się w sposób ciągły, podczas gdy pochodne parametru uporządkowania zmieniają się w sposób skokowy, a $T_0 = T_C$ (rys. 1.7).

W materiałach ferroelektrycznych o strukturze perowskitu występują najczęściej przemiany fazowe I-go rodzaju. W materiałach tych można zaobserwować ostre maksimum przenikalności elektrycznej w temperaturze występowania tej przemiany, a polaryzacja spontaniczna zmniejsza się do zera w gwałtowny sposób. Powyżej temperatury przemiany fazowej I-go rodzaju spełnione jest prawo Curie-Weissa (równanie 1.9). Dodatkowo, występuje histereza temperaturowa [23, 25, 27, 28].

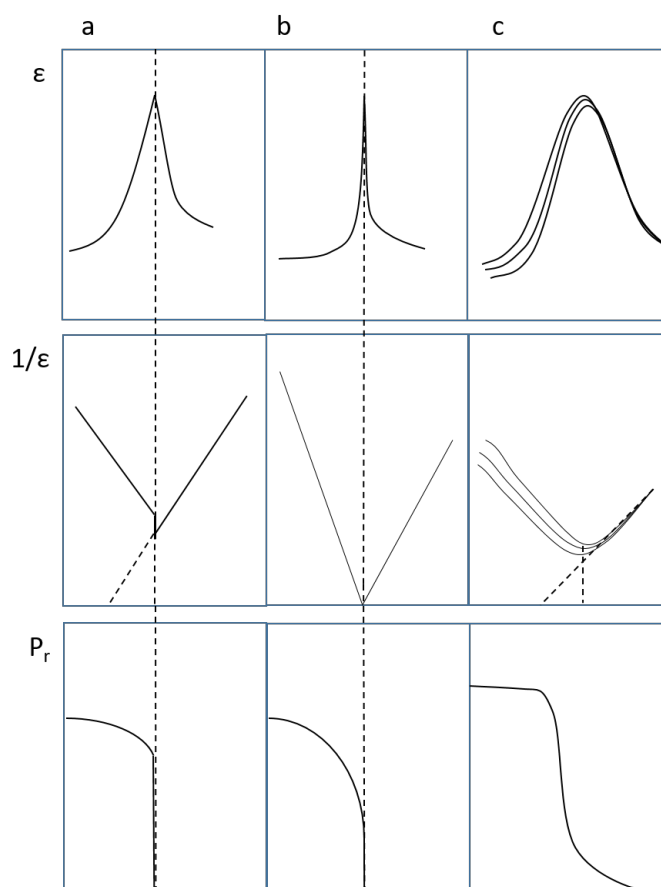
Istnieją materiały ferroelektryczne, w których dochodzi do pewnego „zaburzenia” przemiany fazowej I-go rodzaju. W materiałach takich występuje rozmyte maksimum przenikalności elektrycznej w temperaturze T_m , polaryzacja spontaniczna spada do zera stopniowo, a prawo Curie-Weissa nie jest spełnione w pewnym zakresie temperatur powyżej T_m (rys. 1.8). Występuje jednak histereza temperaturowa [23, 25, 27, 28]. Przemianę taką nazywa się *rozmytą przemianą fazową* (ang. *diffuse phase transition*). Materiały, w których występuje taka przemiana, mają zwykle złożoną budowę - atomy różnych pierwiastków zajmują równoważne pozycje krystalograficzne. Statyczny rozkład tych atomów powoduje pojawienie się stanu nieuporządkowania, w wyniku którego dochodzi do lokalnego złamania symetrii translacyjnej (wiele właściwości materiału nie wskazuje na występowanie tej symetrii) [15, 25, 27–30].

Wśród materiałów z rozmytą przemianą fazową można wyróżnić pewną grupę, charakteryzującą się tym, że występujące maksima przenikalności elektrycznej i stratności dielektrycznej, przesuwały się w stronę wyższych temperatur, wraz ze

wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Dodatkowo wartość przenikalności elektrycznej w jej maksimum zmniejsza się, a w przypadku stratności dielektrycznej – zwiększa się. Jest to tzw. *zachowanie relaksorowe* (rys. 1.8). Materiały, w których takie zachowanie występuje nazywa się *relaksorami* (ang. *relaxors*) [25, 27, 28, 30].



Rysunek 1.7: Wykres zależności $1/\epsilon$ od temperatury dla: a) przemiany fazowej I-go rodzaju, b) przemiany fazowej II-rodunku, c) rozmytej przemiany fazowej (na podstawie [31])



Rysunek 1.8: Cechy charakterystyczne klasycznych ferroelektryków (a-b) i relaksorów (c) (na podstawie [32])

1.5 Tytanian sodowo-bismutowy $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT)

Najpopularniejszym związkiem na bazie bizmutu jest tytanian sodowo-bismutowy $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT). Został on po raz pierwszy odkryty i opisany w 1960 roku przez Smolensky'ego i współpracowników [33]. Jak widać, jest to złożony związek o strukturze perowskitu, gdzie jony Na^+ i Bi^{+3} zajmują położenie A w komórce elementarnej. Tabela 1.2 przedstawia charakterystykę komórki elementarnej tego materiału, z kolei tabela 1.3 prezentuje właściwości pierwiastków wchodzących w jego skład.

Tabela 1.2: Charakterystyka komórki elementarnej NBT [34]

| T [°C] | | 20 | 400 | 600 |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| układ krystalograficzny | | romboedryczny (R) | tetragonalny (T) | regularny (C) |
| grupa przestrzenna | | $R3c$ | $P4bm$ | $Pm\bar{3}m$ |
| parametry sieci | a, b, c [Å] | $a = b = c = 3,883$ | $a = b = 3,9$ $c = 3,907$ | $a = b = c = 3,914$ |
| | α, β, γ [°] | $\alpha = \beta = \gamma = 89,83$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ |

Tabela 1.3: Właściwości pierwiastków wchodzących w skład NBT [35, 36]

| Pierwiastek | konfiguracja elektronowa | liczba koordynacyjna | Promień jonowy | Elektroujemność (w skali Paulinga) |
|---------------|--|----------------------|----------------|------------------------------------|
| Na (sód) | $[Ne] 3s^1$ I (1+) | 12 | 1,39 | 0,93 |
| Bi (bizmut) | $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ III, V (3+) | 12 | 1,03 | 2,02 |
| Ti (tytan) | $[Ar] 3d^24s^2$ IV (4+) | 6 | 0,61 | 1,54 |
| O (tlen) | $[He] 2s^22p^4$ II (2-) | 6 | 1,40 | 3,44 |

Materiał ten charakteryzuje się:

- zanikaniem właściwości piezoelektrycznych w okolicy temperatury 160–190°C;
- wysoką polaryzacją resztkową $P_r = 25\mu C/cm^2$ (w stanie polikrystalicznym);
- łatwością wytwarzania.

Oprócz wymienionych cech korzystnych, materiał ten posiada również właściwości niekorzystne:

- stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne,
- wysokie pole koercji $E_c \approx 70kV/cm$ (w temperaturze pokojowej).

Ostatnie dwie cechy powodują, że materiału nie można w pełni spolaryzować, a co za tym idzie - nie nadaje się on np. na pamięci FRAM.

1.5.1 Przemiany fazowe w NBT

W NBT można wyróżnić cztery zakresy temperatur [34, 37] (rys. 1.9):

- I do ok. 260°C - materiał występuje w ferroelektrycznej fazie romboedrycznej (symetria $R3c$);
- II od ok. 260°C do ok. 400°C - współistnieją fazy romboedryczna i tetragonalna (symetrie $R3c$ i $P4bm$);
- III od ok. 400°C do ok. $520/540^{\circ}\text{C}$ - materiał występuje w fazie tetragonalnej (symetria $P4bm$);
- IV powyżej $520 - 540^{\circ}\text{C}$ - materiał występuje w fazie regularnej (symetria $Pm\bar{3}m$).

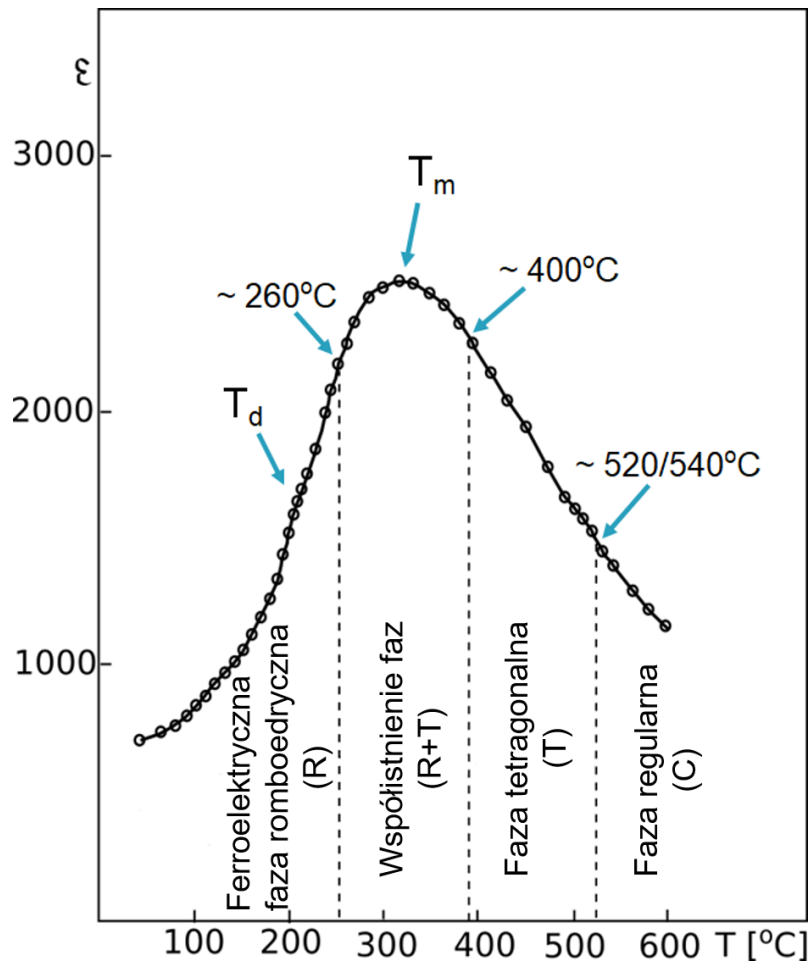
Dodatkowo materiał ten posiada dwie charakterystyczne temperatury [37–42]:

- $T_d \approx 160 - 190^{\circ}\text{C}$ - temperatura depolaryzacji, w której zanikają długozasięgowe właściwości ferroelektryczne (piezoelektryczne). W okolicy tej temperatury występuje lokalna anomalia $\varepsilon(T)$ wykazująca słabe cechy relaksorowe.
- $T_m \approx 320^{\circ}\text{C}$ - temperatura występowania rozmytego maksimum przenikalności elektrycznej, która nie jest związana z żadną przemianą fazową. Maksimum to może być spowodowane relaksacją dielektryczną, wynikającą z oddziaływania elektrochemicznego pomiędzy obszarami polarnymi oraz niepolarną matrycą tetragonalną. W okolicy tej temperatury z łatwością może zajść zmiana symetrii, gdyż obie współistniejące fazy (romboedryczna z tetragonalną) zajmują połowę objętości próbki [30, 33]. Nie można jednak zakwalifikować tego materiału do grona klasycznych relaksorów, gdyż nie zaobserwowano przesuwania się tego maksimum wraz ze wzrostem częstotliwości w stronę wyższych temperatur [30].

Ponadto można wyróżnić temperaturę, w której występuje anomalia ciepła właściwego: ok. 280°C - powyżej tej temperatury przenikalność elektryczna szybko wzrasta - zwiększa się objętość fazy tetragonalnej kosztem fazy romboedrycznej [38, 43]. Poniżej tej temperatury - dynamiczne obszary polarne, istniejące w zakresie temperatur wysokich, stają się stabilnymi [44].

Z punktu widzenia zastosowania NBT, najważniejsza jest temperatura depolaryzacji (T_d), gdyż wskazuje na właściwy zakres pracy elementów wielu urządzeń elektronicznych.

Pomimo stosunkowo szerokiej gamy badań przeprowadzonych różnymi technikami pomiarowymi, istnieją pewne kontrowersje dotyczące np. liczby faz występujących w tym materiale czy zakresu temperatur w jakich te fazy występują, w szczególności zakres temperatur, pomiędzy fazą romboedryczną i tetragonalną [30]. Wiele problemów z interpretacją pojawia się również w odniesieniu do temperatury T_m . Występowanie w tej temperaturze rozmytego maksimum przenikalności elektrycznej, może wskazywać na zachodzącą przemianę fazową. Jednak wyniki badań, np. dyfrakcji rentgenowskiej [45] czy dyfrakcji neutronów [44] nie potwierdzają tej hipotezy, a sugerują raczej występowanie współistnienia faz romboedrycznej i tetragonalnej [30].



Rysunek 1.9: Przemiany fazowe zachodzące w $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ oraz jego charakterystyczne temperatury T_d i T_m (na podstawie [46])

1.5.2 Sposoby wzmocnienia właściwości NBT

Jak wspomniano wcześniej, tytanian sodowo-bizmutowy $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ jest materiałem stosunkowo dobrze znanym. Liczba artykułów dotyczących tego materiału przekracza tysiąc. Naukowcy z całego świata poszukują różnych sposobów wzmocnienia właściwości aplikacyjnych NBT. Najbardziej popularnym rozwiązaniem jest tworzenie roztworów stałych na jego bazie (np. Jia J. i inni [47], Wu Y. i inni, [48], Liu X. i inni [49], Mohamad N.J. i inni [50], Hajra S. i inni [51], Dul'kin E. i inni [52], Lewczuk U. i inni [53], Karpierz M. i inni [54], Dutkiewicz E. M. i inni [55], Wang G. i inni [56] i wiele innych).

Innym rozwiązaniem jest domieszkowanie tytanianu sodowo-bizmutowego jonami różnych pierwiastków (np. Verma R. i inni [57], Kurra S. i inni [58], Franco A. Jr. i inni [59], Lu Y. i inni [60], Kandula K.R. [61], Zhang Y. i inni [62], Bharti C. i inni [63] i wiele innych).

Naukowcy widzą również szansę na poprawę właściwości materiału, badając go w składzie niestechiometrycznym (np. Singh P. i inni [64], Liu X. i inni [65], Politova E.D. [66], Yang F. i inni [67]).

Pojawiają się również artykuły, w których opisuje się właściwości NBT, otrzymanego metodą sol-gel lub w postaci cienkich warstw oraz nanowłókien (np. Halim N.A. i inni [68], Song J. i inni [69], Joseph A. i inni [70], Ghasemian M. B. i inni [71]).

i wielu innych).

Jednakże, jak wspomniano wcześniej, istnieje wiele kontrowersji co do liczby faz oraz sposobu ich uporządkowania elektrycznego, jak również niektóre jego właściwości nie zostały zbadane. Z tego względu autorka niniejszej rozprawy podjęła się zbadania wpływu warunków technologicznych otrzymywania NBT – takich jak metoda spiekania oraz krotność spiekania na jego właściwości. Dodatkowo, porównano również właściwości materiału przed i po polaryzacji. Do tej pory nie zostały zbadane prądy rozładowania NBT, prądy ładowania i charakterystyki prądowo-napięciowe, co zostało wykonane w ramach niniejszej rozprawy.

1.6 Techniki pomiarowe

1.6.1 Dyfrakcja rentgenowska

W celu identyfikacji faz występujących w badanym materiale wykonuje się analizę fazową opierającą się na dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, którego długości fal są dokładnie określone.

Przeprowadza się analizę fazową jakościową (identyfikację faz) oraz ilościową. Podczas wykonywania analizy jakościowej, porównuje się wartości odległości międzyfazowych oraz natężeń otrzymanych z pomiarów doświadczalnych z ich wartościami teoretycznymi dostępnymi w tabelach. Otrzymany dyfraktogram badanego materiału porównuje się dyfraktogramami wzorcowymi, których skład chemiczny jest dobrze znany. W celu przeprowadzenia takiej analizy należy dysponować zbiorem danych, który umożliwi rozpoznanie poszczególnych faz.

Do przeprowadzenia analizy ilościowej wykorzystywana jest zależność pomiędzy natężeniem linii dyfrakcyjnych faz (które występują w badanym materiale) a stężeniem tych faz w mieszaninie [72, 73]. Do metod przeprowadzenia analizy ilościowej zalicza się np. metodę krzywej wzorcowej, metodę wzorca wewnętrznego i in.

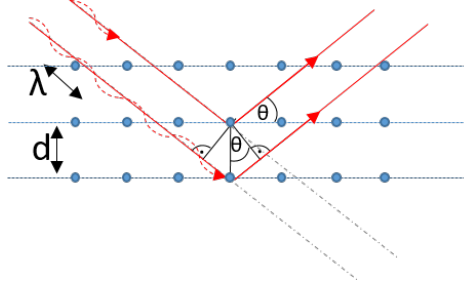
W celu przeprowadzenia pełnej analizy struktury krystalograficznej, należy zidentyfikować występujące w materiale fazy krystalograficzne, wyznaczyć symetrię, grupę przestrzenną oraz parametry komórki elementarnej. Aby tego dokonać przeprowadza się dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (ang. *X-Ray Diffraction*, XRD) na sieci krystalicznej. Długość fali promieniowania XRD ma wartość z zakresu 0,05-500 Å, jednakże do badań strukturalnych stosuje się fale o długości od 0,2 Å do 2,5 Å. W celu przeprowadzenia analizy substancji krystalicznych i polikrystalicznych stosuje się tzw. *metodę Debey'a-Scherrer-Hulla* (proszkowa dyfrakcja rentgenowska). Najczęściej wykorzystuje się dyfraktometr, który pracuje w geometrii Bragg-Brentano [72-74].

Podczas badania rentgenowskiego, wiązka promieniowania pada na sproszkowaną próbkę, która składa się z drobnych krystalitów, losowo zorientowanych względem padającej wiązki. W wyniku tego, kąt padania promieni (odbłyску, θ) na płaszczyzny krystalograficzne krystalitów jest różny, przez co dla pewnej liczby krystalitów możliwe jest spełnienie warunku Wulfa-Bragga (1.10). Jeżeli różnica dróg optycznych promieni odbitych od kolejnych płaszczyzn jest równa zwielokrotnionej długości fali λ , to wówczas dochodzi do wzmocnienia promieni rentgenowskich odbitych od równoległych płaszczyzn sieciowych, pochodzących z tej samej rodziny hkl [72, 73, 75].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (1.10)$$

gdzie d_{hkl} - odległość międzypłaszczyznowa, λ - długość fali, n - liczba naturalna będąca rzędem refleksu dyfrakcyjnego (ugięcia). Schematyczne przedstawienie warunku (1.10) prezentuje rysunek 1.10.

W zależności od typu symetrii krystalograficznej, parametrów sieciowych badanego materiału oraz długości fali, maksima dyfrakcyjne mogą mieć różne położenia. Z kolei w zależności od rodzaju atomów, które biorą udział w dyfrakcji, a także ich położenia w komórce elementarnej, refleks może mieć różne natężenie. Wymiary krystalitów, defekty strukturalne oraz geometria pomiarowa - mają wpływ na poszerzenie maksimów dyfrakcyjnych [3, 72, 74].



Rysunek 1.10: Schematyczne przedstawienie warunku Wulfa-Bragga (na podstawie [74])

Zgodnie z kinematyczną teorią dyfrakcji zachodzi proporcjonalność pomiędzy intensywnością linii dyfrakcyjnej I_{hkl} , a kwadratem czynnika struktury F_{hkl} :

$$I_{hkl} \cong |F_{hkl}|^2. \quad (1.11)$$

Biorąc pod uwagę powiązanie stałej proporcjonalności z czynnikami polaryzacyjnym, temperaturowym (Debey'a-Wallera) oraz absorpcyjnym i krotnością płaszczyzn sieciowych, proporcjonalność (1.11) można zapisać jako [40, 42, 72, 74]:

$$I_{hkl} \cong |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot D(T) \cdot A \cdot p_{hkl}, \quad (1.12)$$

gdzie LP - czynnik Lorentza i polaryzowalności, określający wpływ kąta θ i polaryzacji promieniowania rentgenowskiego, $D(T)$ - czynnik temperaturowy uwzględniający wpływ drgań termicznych w kryształach, A - czynnik absorpcji, p_{hkl} - czynnik krotności płaszczyzn sieciowych.

Do analizowania dyfraktogramów materiałów polikrystalicznych, powszechnie stosowaną jest metoda Rietvela [76]. Dzięki tej metodzie można dokładnie określić parametry materiału (m. in. parametry sieci, obsadzanie pozycji atomowych). Stosując tę metodę, dopasowuje się numerycznie, punkt po punkcie, profil dyfraktogramu teoretycznego [3, 72, 74, 75].

Aby określić dokładność dopasowania dyfraktogramu eksperymentalnego do teoretycznego wzorca, wylicza się parametr s [72, 74, 76]:

$$s = \frac{R_{wp}}{R_{ex}} = \sum_i \frac{(y_0 - y_c)^2}{y_0}, \quad (1.13)$$

gdzie R_{wp} - aktualna wartość dopasowania, R_{ex} - spodziewana wartość niedopasowania, y_0 - zmierzona intensywność, y_c - obliczona intensywność, i - liczba punktów pomiarowych.

1.6.2 Badania mikrostrukturalne

Najszybszą i najprostszą metodą, pozwalającą wstępnie ocenić jakość otrzymanego materiału, jest badanie mikrostrukturalne. Określenie m.in. kształtu oraz wielkości ziaren, liczby oraz rozmiaru występujących w materiale porów, obecność obcych faz, a także rodzaju przełamu (czy zachodzi on po granicy ziaren czy przez ziarno), daje możliwość oceny jakości otrzymanego materiału [77].

Najczęściej do badań mikrostrukturalnych wykorzystuje się skaningową mikroskopię elektronową (ang. *Scanning Electron Microscopy*, SEM). Dodatkowo, możliwość połączenia SEM ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) daje możliwość określenia składu chemicznego otrzymanego materiału.

1.6.3 Spektroskopia ramanowska

Spektroskopia Ramana jest metodą badawczą, która dostarcza informacji dotyczących oscylacji/drgań cząsteczek wykorzystując nieelastyczne rozpraszane światło. Dzięki temu, że światło padające ma inną częstotliwość niż światło rozproszone, można obserwować przesunięcie linii w stronę niższych lub wyższych częstotliwości (co odpowiada mniejszym lub większym energiom).

Dzięki spektroskopii ramanowskiej otrzymuje się również informację na temat budowy cząsteczek, wiązań między atomami oraz polaryzowalności tych wiązań [78].

Podczas badania spektroskopią ramanowską zachodzi rozproszenie promieniowania o częstotliwości ν_0 (z zakresu ultrafioletowego, widzialnego lub bliskiego podczerwieni), które pada na cząsteczkę (atom, jon). Dochodzi wówczas do absorpcji fotonu $h\nu_0$ oraz jednoczesnej emisji fotonu przez cząsteczkę [78].

To, które drgania są aktywne w widmie ramanowskim zależy od symetrii cząsteczki - znając strukturę oktaedru można określić prawdopodobieństwo intensywności danego pasma na podstawie reguł wyboru. Można je sformułować w następujący sposób [78]:

- różnica energii fotonu padającego i rozproszonego odpowiada różnicy poziomów oscylacyjnych:

$$h\nu_0 - h\nu_R = \Delta E, \quad (1.14)$$

- kwantowa liczba oscylacji spełnia zależność:

$\Delta\nu = +1$ - dla oscylatora harmonicznego,

$\Delta\nu = +1, +2, +3, \dots$ - dla oscylatora anharmonicznego

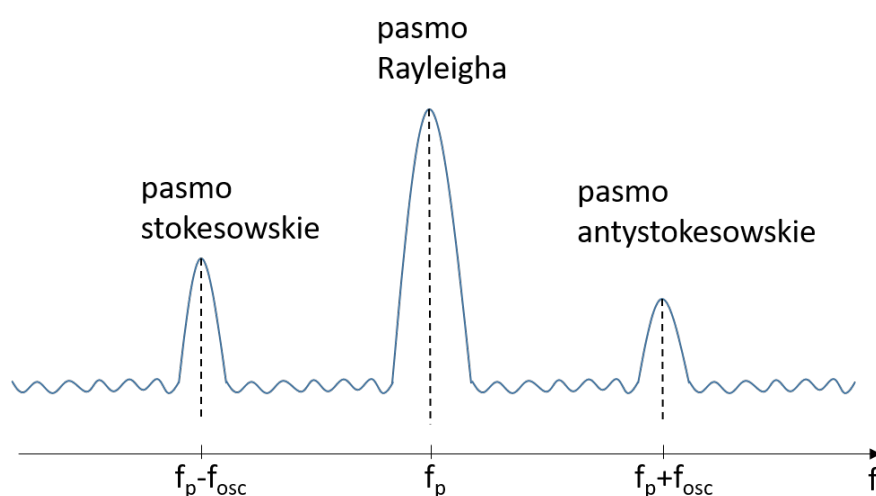
- zachodzi zmiana polaryzowalności cząsteczki (α) w czasie drgania normalnego (q)

$$\frac{d\alpha}{dq} \neq 0 \quad (1.15)$$

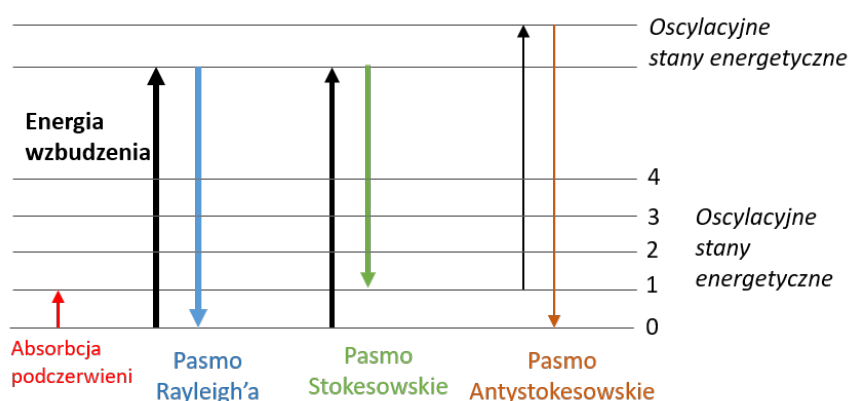
Widmo Ramana składa się z trzech pasm (promieniowanie o trzech częstotliwościach):

I składowa rozpraszania Rayleigha - częstotliwość promieniowania padającego i rozproszonego jest taka sama (f_p);

- II składowa rozpraszania stokesowskiego Ramana - gdy częstotliwość promieniowania padającego jest pomniejszona o częstotliwość drgań oscylacyjnych molekuly ($f_p - f_{osc}$), wówczas dochodzi do przesunięcia linii widma w stronę mniejszych energii - cząsteczka znajdująca się w stanie podstawowym pod wpływem promieniowania przenosi się do wzbudzonego stanu oscylacyjnego;
- III składowa rozpraszania antystokesowskiego Ramana - częstotliwość promieniowania padającego jest powiększona o częstotliwość drgań oscylacyjnych molekuly ($f_p + f_{osc}$), wówczas dochodzi do przesunięcia linii widma w stronę większych energii - cząsteczka znajdująca się w stanie oscylacyjnym wzbudzonym, po oddziaływaniu z promieniowaniem powraca do stanu podstawowego (rys. 1.11 i 1.12).



Rysunek 1.11: Schemat widma ramanowskiego (na podstawie [78])



Rysunek 1.12: Schematyczne przedstawienie przejść energetycznych w widmie ramanowskim (grubość strzałek oznacza intensywność pasm), na podstawie [78]

W widmie ramanowskim zwykle analizuje się pasma stokesowskie, ze względu na ich wyższą intensywność niż pasm antystokesowskich.

1.6.4 Badania dielektryczne

Ważnymi wielkościami charakteryzującymi materiały ceramiczne są: przenikalność elektryczna ε oraz tangens kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$. W ferroelektrykach przenikalność elektryczna może wynosić nawet kilkanaście tysięcy i jest ona bezpośrednio zależna od temperatury. Maksymalna wartość przenikalności elektrycznej występuje zazwyczaj w punkcie Curie/temperaturze Curie T_c . Charakter wykresów przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury jest związany z rodzajem przemian fazowych opisywanych w rozdziale 1.4.

Przenikalność elektryczna materiału jest stosunkiem pojemności kondensatora z dielektrykiem/dielektryka do pojemności kondensatora próżniowego (przy założeniu, że powierzchnie elektrod i odległości między nimi są takie same) [5, 6, 9]:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{C}{\varepsilon_0 \cdot \frac{S}{d}}, \quad (1.16)$$

gdzie C_0 - pojemność kondensatora próżniowego, ε_0 - przenikalność elektryczna próżni ($8,854 \cdot 10^{-12} F/m$), S - powierzchnia elektrod (okładek), d - odległość między okładkami (grubość dielektryka), C - pojemność kondensatora z dielektrykiem/dielektryka.

Wartość przenikalności elektrycznej zależy od częstotliwości i natężenia pola pomiarowego. Udział polaryzacji domen w kierunku przyłożonego pola zwiększa się w wyniku oddziaływania silnych, zmiennych pól, przez co przenikalność elektryczna szybko wzrasta. Dalszy wzrost natężenia pola (gdy przekroczone zostanie natężenie, które odpowiada polu koercji materiału) powoduje zmniejszenie wartości ε . Zachowanie takie wynika z silnych nieliniowych właściwości materiałów ferroelektrycznych. Częstotliwość pola pomiarowego ma również istotny wpływ na wartość stratności dielektrycznej.

W fazie ferroelektrycznej (dla wielodomenowych kryształów) dla różnych zakresów częstotliwości, obserwuje się:

- 10^5 - $10^6 Hz$ - nieznaczne zwiększenie wartości ε spowodowane bezwładnością ruchu ścian domenowych,
- dla częstotliwości odpowiadających zakresowi podczerwieni - dyspersja przenikalności, wywołana jest relaksacją jonów i dipoli,
- $1 kHz$ - $1 MHz$ - silny związek wartości przenikalności od częstotliwości w grupie materiałów wykazujących właściwości relaksacyjne.

Podczas rozładowania idealnego kondensatora, energia oddana jest równa energii otrzymanej w wyniku ładowania. W takim przypadku prąd wyprzedza napięcie o 90° . Jednak w rzeczywistym kondensatorze dochodzi do strat energii, występujących głównie w materiałach dielektrycznych. W tym przypadku kąt, o który prąd wyprzedza napięcie jest mniejszy niż $|\varphi| < 90^\circ$. W materiałach ferroelektrycznych można wyróżnić dwa główne rodzaje strat [5, 6, 9]:

- pierwsze, dominujące w temperaturze poniżej T_C w fazie ferroelektrycznej, są głównie stratami na przepolaryzowanie,
- drugie, w temperaturze powyżej T_C (w fazie paraelektrycznej) związane są głównie z rosnącym - wraz ze wzrostem temperatury - przewodnictwem.

Współczynnik definiujący straty energii na kondensatorze, przy napięciu zmiennym, nazywamy *kątem stratności* δ , który jest równy:

$$|\angle \delta| = 90^\circ - |\angle \varphi|. \quad (1.17)$$

Rozważając układ zastępczy rzeczywistego kondensatora (równoległy lub szeregowy), tangens kąta strat można opisać [6]:

- dla układu równoległego:

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{U}{R} \cdot \frac{1}{U\omega C} = \frac{1}{R\omega C}, \quad (1.18)$$

gdzie R - oporność kondensatora w tym układzie, $\frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi\nu C} = Z$ - impedancja kondensatora,

- dla układu szeregowego

$$\tan \delta = \frac{U_R}{U_C} = \frac{I \cdot R}{I \cdot \frac{1}{\omega C}} = R\omega C, \quad (1.19)$$

gdzie R - oporność kondensatora w tym układzie.

Zjawiska, które zachodzą w materiale dielektrycznym, nie zawsze można opisać rozważając proste układy zastępcze RC równoległe lub szeregowo. W związku z tym często stosuje się układ zastępczy będący kombinacją układu szeregowego RC z połączonym równoległe elementem C lub R [79].

Sposób wykorzystania badanego materiału (warunki pracy, m.in. częstotliwość pracy materiału) wpływa na dobór metody pomiarowej. Stosujemy następujące metody badań dla różnych obszarów częstotliwości [9, 79]:

- poniżej $20Hz$
 - $10^{-6}Hz$ - $0,01Hz$ - metoda stałoprądowa odpowiedzi czasowej
 - $10^{-4}Hz$ - $0,1Hz$ - metoda zmiennoprądowa wartości chwilowych
 - $0,1Hz$ - $10Hz$ - metoda mostkowa
- od $20Hz$ do $100kHz$ (częstotliwości akustyczne) - mostki czteroramienne bierne, transformatorowe, metody napięciowo- prądowe pomiaru impedancji,
- $100kHz$ - $100MHz$ (częstotliwości radiowe) - analizator impedancji
- powyżej $100MHz$ (częstotliwości mikrofalowe) - linie mikrofalowe
- częstotliwości optyczne - metody oparte na badaniu współczynnika załamania światła i współczynnika pochłaniania.

1.6.5 Przewodnictwo stałe i zmiennoprądowe

W perowskitach ferroelektrycznych wakansje tlenowe uważa się za jedne z nośników ładunku. Jonizacja tych wakansji generuje przewodzące elektrony. Proces ten można zdefiniować w notacji Kroger'a-Vink'a [80, 81]:

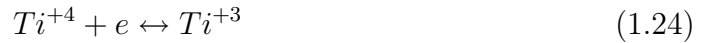


gdzie O_O^X - kation tlenu w węźle podsieci anionowej (bez ładunku), V_O^X - wakansja tlenowa (bez ładunku), V^\bullet - wakansja (ładunek +1), V_O^\bullet - wakansja tlenowa (ładunek +1), $V_O^{\bullet\bullet}$ - wakansja tlenowa (ładunek +2), e' - elektron (ładunek ujemny).

Nadmiarowe elektrony i wakansje tlenowe są tworzone w procesie redukcji:



gdzie e - ładunek elektronu (lub dziury). Tak powstałe elektrony oraz wakansje mogą wiązać się z jonami Ti^{4+} , co powoduje np. „przeskakiwanie” (ang. *hopping*) elektronów pomiędzy miejscami ich lokalizacji zgodnie z reakcją:



Zlokalizowane na jonach Ti^{4+} elektrony (lub wakansje) mogą zostać aktywowane przez energię cieplną, co zwiększa przewodnictwo. Utlenianie atomów lokujących się/znajdujących się w podsieci A (np. w NBT) podczas procesu spiekania, skutkuje tworzeniem się wakansji tlenowych, które równoważą ujemnie naładowane wakansje tej podsieci [82, 83].

W procesie *przewodnictwa stałoprądowego* σ_{dc} następuje przemieszczanie się ładunków z jednej elektrody w kierunku drugiej. *Przewodnictwo zmiennoprądowe* σ_{ac} z kolei związane jest z ruchem nośników na krótkich odległościach, a zależy ono od temperatury i częstotliwości pola elektrycznego [83, 84].

Na początku badań materiałów ferroelektrycznych nie brano pod uwagę dyfuzji i transportu swobodnych nośników - jak w przypadku właściwości typowych dla dielektryków. Jednakże, ferroelektryczne tlenki o strukturze perowskitu zalicza się do tzw. półdielektryków, których pasmo wzbronione jest bardzo szerokie: 2,5 – 3,5 eV. W tej grupie ferroelektryków przewodnictwo elektryczne ma złożony charakter elektronowo-jonowy [85]. W głównej mierze, przewodnictwo ma charakter elektronowy, jednak przepływ elektronów może zajść w wyniku obecności wakansji jonowych [6]:

- największy wkład w przepływie prądu przewodzenia ma przemieszczenie elektronów (dziur), wkład wakansji jonowych w transporcie ładunku jest niewielki;
- w kryształach i materiałach polikrystalicznych, które zawierają defekty, w zakresach temperatur istotnych z punktu widzenia ich zastosowania, przewodnictwo elektryczne jest mieszane i zależy głównie od punktowych defektów sieci krystalicznej, do których zaliczamy:

- defekty typu Schottky'ego lub Frenkla [86],
 - chemiczne - zamiana jonów własnych jonami odpowiednich domieszek,
 - elektryczne - anomalne ładunki w węzłach sieci krystalicznej.
- w tlenkach z rodziny perowskitu, zawierających domieszki, to wakansje kationowe (V_A) i wakansje tlenowe (V_O) są prawdopodobnymi defektami punktowymi,
- przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje zmiany w ilości występujących wakansji kationowych i tlenowych, oraz ich wzajemnego stosunku i rozkładu [87], co może prowadzić nawet do zmiany typu przewodnictwa elektrycznego.

Prąd elektryczny powstaje w wyniku ukierunkowanego ruchu nośników ładunku, spowodowanego przyłożeniem pola elektrycznego. To, jaką powstały prąd ma gęstość zależy od natężenia pola elektrycznego oraz od przewodności właściwej σ , którą określa wzór [84, 88–90]:

$$\sigma = en\mu, \quad (1.25)$$

gdzie e - ładunek nośnika, n - koncentracja, μ - ruchliwość.

Technologia otrzymywania próbek ma duży wpływ na powstawanie defektów strukturalnych. Synteza przeprowadzona w wysokiej temperaturze może doprowadzić do powstania wakansji tlenowych, będących wynikiem redukcji tlenu. Proces technologiczny może prowadzić również do wprowadzenia do materiału dodatkowych domieszek, przez co, oprócz elektronów i dziur, nośnikami ładunku mogą być również słabo związane defekty jonowe. Zarówno temperatura, jak i dynamika ruchu nośników ładunku wpływa na ich koncentrację i ruchliwość. Przewodnictwo elektryczne w polikryształach zależy również od transportu ładunku odbywającego się na granicy ziaren [91].

Mechanizm pasmowy i hoppingowy są podstawowymi mechanizmami transportu ładunku w materiałach dielektrycznych. Model pasmowy przedstawia przewodnictwo elektryczne, które zachodzi w wyniku transportu quasi-swobodnych elektronów w paśmie przewodzenia, a dziur w paśmie walencyjnym [92]. W odpowiednich pasmach pojawiają się nośniki (elektrony i dziury) w wyniku ich aktywacji termicznej lub innej (np. w wyniku działania silnego pola elektrycznego). W paśmie zachodzi transport nośników w wyniku quasi-ciągłego ich przemieszczania na skutek działania zewnętrznego pola elektrycznego [92].

Aby przeprowadzić badania na materiałach zdefektowanych modyfikuje się model pasmowy, m. in. poprzez wprowadzenie dodatkowych poziomów zlokalizowanych, które umiejscawia się w paśmie wzbronionym. Te dodatkowe poziomy energetyczne pełnią funkcję pułapek nośników ładunku, co wpływa na ruchliwość - z jednej strony obniża się jej wartość, a z drugiej prowadzi do termicznie aktywowanego charakteru ruchliwości, co nazywa się przewodnictwem hoppingu [92]. Nośniki ładunku zderzają się i rozpraszają względem centrum rozproszenia, którym są m. in. dyslokacje, defekty punktowe, atomy domieszek, wakansje czy drgania cieplne (fonony) [84].

Równanie kinetyczne Boltzmanna (1.26) opisujące zmianę stanu cząsteczek w wyniku działania czynników zewnętrznych, jak pole elektryczne, magnetyczne czy różnica temperatury, służy do opisu transportu nośników i energii [84]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -(v \nabla_r f) - \frac{1}{\hbar} (F \nabla_k f) + \int_{V_B} W(k, k') [f(k') - f(k)] \frac{d\tau_k}{4\pi^3}, \quad (1.26)$$

gdzie V_B - objętość strefy Briliouina, f - funkcja nierównowagowa określona przez $f(r, k, t)$ - prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w tym stanie, gdzie r - wektor położenia, k (k') - wektor w przestrzeni quasi-pędu (wektor falowy), t - czas, v - wektor prędkości przemieszczania się cząsteczki o składowych (v_x, v_y, v_z) , \hbar - stała Plancka podzielona przez 2π , F - siła działająca na elektron w punkcie r w chwili czasu t , ∇_r - gradient położenia, ∇_k - gradient pędu, $d\tau_k$ - zmienna całkowania po objętości w przestrzeni wektorowej k (w przestrzeni pędu), $W(k, k')$ - prawdopodobieństwo przejścia elektronu ze stanu (r, k) do stanu (r', k') nie zależna od r i r' .

Poniższym wzorem można opisać ruchliwość dziury ($+e$) w paśmie walencyjnym lub elektronu ($-e$) w paśmie przewodzenia w pasmowym mechanizmie transportu [84]:

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*}, \quad (1.27)$$

gdzie τ - czas relaksacji, m^* - masa efektywna nośnika. Czasem relaksacji określa się średni czas pomiędzy dwoma kolejnymi zderzeniami nośnika z centrum rozpraszania i zależy on od prędkości nośnika v i średniej drogi swobodnej λ [88, 90]:

$$\tau = \frac{\lambda}{v}. \quad (1.28)$$

Jednakże mechanizm pasmowy nie wyjaśnia ruchu nośnika, gdy jego ruchliwość $\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ponieważ na podstawie wzorów 1.27 i 1.28:

$$\lambda = \frac{m^* \mu v}{e}, \quad (1.29)$$

λ jest mniejsza od stałej sieciowej. Jedynym możliwym mechanizmem w tym przypadku jest przewodnictwo hoppingowe. Taki transport zachodzi w materiałach, w których nośniki ładunku są zlokalizowane. Lokalizacja ta może zajść na dwa sposoby [88]: 1) przez mechanizm polaronowy lub 2) przez niedoskonałości sieci. Nośniki ładunku wzbudzone są termicznie, przez co może dochodzić do ich przeskoków (hoppingu) przez barierę potencjału, która oddziela miejsca ich lokalizacji. Elektron może również tunelować z jednej studni potencjału do drugiej [88]. W kryształach, w których pasmo przewodnictwa jest wąskie a nośniki silnie oddziałują z fononami, dochodzi do utworzenia małych polaronów (quasicząsteczek), których rozmiary są mniejsze niż odległości między atomami. Wynika to z silnego sprzężenia między elektronami i fononami optycznymi [88, 90]. Wówczas położenie równowagi atomów w sąsiedztwie nośnika zostaje przesunięte w taki sposób, że chmura elektronowa otacza nośnik. Ta chmura, z uwiezionym wewnątrz nośnikiem (elektronem) staje się studnią potencjału, a energia układu zostaje obniżona o energię wiązania polaronu $E_p(T)$ [90].

Jeżeli w materiale występuje szerokie pasmo przewodnictwa, to w wyniku oddziaływania elektron-fonon dochodzi do powstania dużych polaronów, których rozmiary są większe niż stałe sieciowe. W przypadku, gdy czas życia nośnika $\frac{\hbar}{\Delta E_p}$ w stanach stacjonarnych (gdzie ΔE_p to szerokość pasma polaronowego) jest większy niż czas

między kolejnymi przeskokami τ , to wówczas mówimy o transporcie hoppingowym, a kryterium tego ruchu ma postać [88, 90]:

$$\frac{\hbar}{\tau \cdot \Delta E_p} \gg 1, \quad (1.30)$$

Podczas obniżania temperatury, szerokość pasma polaronowego rośnie, przez co możliwość wystąpienia transportu hoppingowego zmniejsza się. Wówczas transport małego polaronu, przy niskich temperaturach będzie przebiegać według modelu pasmowego.

Silne wiązania jonowe oraz duża przenikalność elektryczna charakteryzujące kryształ ferroelektryczny o strukturze perowskitu stwarzają bardzo dobre warunki do powstawania polaronów, co wynika z silnego sprzężenia elektronów przewodnictwa z fononami optycznymi $\hbar\omega_0$. Warunki takie sprawiają, że polaron może mieć masę efektywną ponad sto razy większą niż masa elektronu; oraz dochodzi do zwięzienia pasma (elektronowego lub dziurowego).

Należy wziąć pod uwagę, że może jednocześnie dojść do tunelowania polaronu przez barierę potencjału (i jego przeskoku przez tę barierę). To w jaki sposób ruch polaronu się odbywa zależy od temperatury. W niskich temperaturach główny mechanizm to tunelowanie, natomiast w wysokich - to hopping. Ruchliwość polaronu μ w tym przypadku opisuje wzór:

$$\mu = \mu_{band} + \mu_{hop}, \quad (1.31)$$

gdzie μ_{band} to ruchliwość pasmowa, a μ_{hop} to ruchliwość hoppingowa. Przewodnictwo hoppingowe małego polaronu wynosi [88, 90, 92]:

$$\sigma_h = e^2 a^2 n (1 - f) \frac{W}{k_B T}, \quad (1.32)$$

gdzie f - funkcja Fermiego-Diraca, W - prawdopodobieństwo, które określa przejścia pomiędzy dwoma sąsiednimi miejscami lokalizacji.

Polaryzowanie materiału (w dielektrykach i ferroelektrykach) w zmiennym polu elektrycznym powoduje straty dielektryczne. Sprawia to, że przewodnictwo stałoprądowe dla tych materiałów jest o kilka rzędów wielkości mniejsze niż przewodnictwo zmiennoprądowe. Wraz ze wzrostem częstotliwości, w modelu pasmowym, przewodnictwo zmiennoprądowe zmniejsza się, natomiast w modelu hoppingowym rośnie [89]. Poniższy wzór opisuje zależność przewodnictwa zmiennoprądowego σ_{ac} od częstotliwości [89]:

$$\sigma_{AC} = A\omega^s, \quad (1.33)$$

gdzie A - stała zależna od temperatury; s - wykładnik (będący funkcją zarówno częstotliwości jak i temperatury), jego wartość zwykle mieści się w przedziale $0 \leq s \leq 1$ (w przypadku wielu materiałów, w których występuje przewodnictwo elektronowe/dziurowe/ jonowe polaronowe, dla niskich temperatur ma wartość prawie 1, a dla wysokich ok. 0,5).

1.6.6 Badania spektroskopii impedancyjnej

Spektroskopia impedancyjna jest standardową techniką pozwalającą scharakteryzować wiele polikrystalicznych ferroelektryków. Odpowiedź układu będącą funkcją zaburzenia częstotliwości może ukazać zachowanie struktur dipolowych. Spektroskopia impedancyjna jest dodatkowo niezawodną metodą służącą w sposób pośredni do udoskonalenia właściwości dielektryków oraz technik ich preparacji.

Dane w płaszczyźnie zespolonej mogą być przedstawione poprzez każdą z czterech podstawowych wielkości zespolonych, jak: impedancja (Z^*), admitancja (Y^*), przenikalność (ε^*) oraz moduł elektryczny (M^*). Są one zdefiniowane następującymi równaniami [93,94]:

$$Z^* = Z' - jZ'' = \frac{1}{j\omega C_0 \varepsilon^*}, \quad (1.34)$$

$$M^* = M' + jM'' = \frac{1}{\varepsilon^*} = j\omega C_0 Z^* = \frac{\varepsilon'}{-j\varepsilon''}, \quad (1.35)$$

$$Y^* = Y' + jY'' = j\omega C_0 \varepsilon^*, \quad (1.36)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (1.37)$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{M''}{M'} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y'}{Y''}, \quad (1.38)$$

$$M^* = M' + jM'' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} - \frac{j\varepsilon''}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}, \quad (1.39)$$

gdzie $\omega = 2\pi f$ - częstotliwość kątowna; Z' , Z'' - odpowiednio rzeczywista i urojona część impedancji; M' , M'' - odpowiednio rzeczywista i urojona część modułu elektrycznego, Y' , Y'' - odpowiednio rzeczywista i urojona część admitancji, ε' , ε'' - odpowiednio rzeczywista i urojona część przenikalności.

Po raz pierwszy moduł elektryczny M^* został wprowadzony przez Macedo [95], aby zbadać relaksację ładunku przestrzennego. Obecnie moduł ten stosuje się powszechnie w celu analizy przewodnictwa jonowego [96]. Wykresy modułu elektrycznego są bardzo przydatne przy rozdzielaniu widmowych części materiałów, które mają podobne opory lecz różne pojemności. Moduł elektryczny odpowiada relaksacji pola elektrycznego przy stałym przemieszczeniu elektrycznym w materiale, wówczas moduł ten pokazuje rzeczywisty proces relaksacji dielektrycznej [83,94].

1.6.7 Badania termoelektryczne

Zjawisko termoelektryczne powstaje w wyniku przepływu prądu elektrycznego przez obwód składający się z dwóch różnych przewodników lub półprzewodników, których temperatury złącz różnią się między sobą. W obwodzie powstaje tzw. *siła termoelektryczna*, która jest proporcjonalna do różnicy temperatur obu złącz i zależy od rodzaju wykorzystanego materiału [97]. Jeżeli zależność $E_\alpha(\Delta T)$ jest funkcją liniową, to siłę elektromotoryczną można wyrazić za pomocą wzoru [54,90,98,99]:

$$E_\alpha = E_0 + \alpha\Delta T, \quad (1.40)$$

gdzie α - współczynnik Seebeck'a, $\Delta T \neq 0$ - gradient temperatury, E_0 - wartość siły elektromotorycznej E_α przy $\Delta T = 0$. Najczęściej wartość E_0 zależy od historii próbki, sposobu otrzymywania materiału, poddania próbki wcześniejszemu działaniu

pola elektrycznego itp. [98, 100]. Wartość ta nie ma jednak wpływu na wartość współczynnika Seebeck'a.

Współczynnik α można wyliczyć modyfikując równania 1.40 do następującej postaci:

$$\alpha = \frac{E_\alpha - E_0}{\Delta T}. \quad (1.41)$$

Rysując zależność siły elektromotorycznej napięcia termoelektrycznego od różnicy temperatur $E_\alpha = E_\alpha(\Delta T)$, na podstawie aproksymacji liniowej uzyskanej zależności można wyznaczyć wartość współczynnika Seebecka.

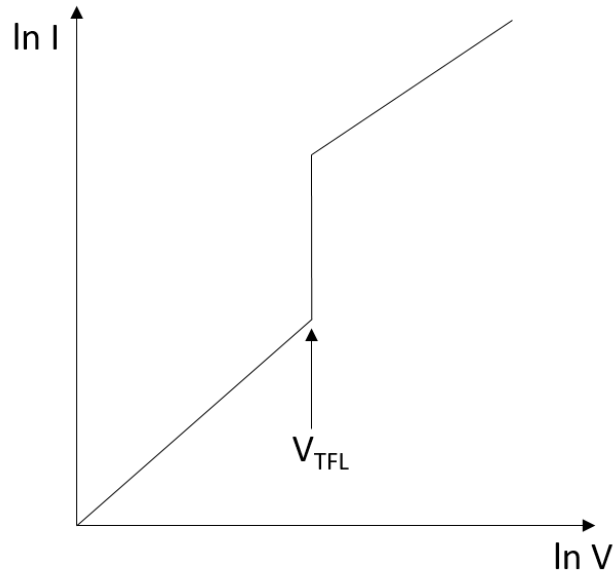
Współczynnik Seebeck'a w przypadku związków o strukturze perowskitu można również zdefiniować wzorem Morin'a [101]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \ln \frac{N_c}{n}, \quad (1.42)$$

gdzie k_B - stała Boltzmann'a, N_c - efektywna gęstość stanów w paśmie przewodzenia (najczęściej wykorzystywane w zastosowaniach technicznych materiały o strukturze perowskitu mają ten współczynnik na poziomie, np. dla NBT - $N_c = 1,56 \times 10^{28} m^{-3}$), n - koncentracja nośników [83].

1.6.8 Badania charakterystyk prądowo-napięciowych

Pomiar charakterystyk prądowo - napięciowych (I-U) jest jednym z prostszych pomiarów, który daje wiele informacji dotyczących procesów zachodzących w materiale. W materiałach dielektrycznych, dla małych napięć charakterystyki I-U spełniają prawo Ohma (wykazują charakter liniowy), z kolei przy wyższych napięciach występują odstępstwa od tej zależności.



Rysunek 1.13: Typowa charakterystyka I-U w przypadku wstrzykiwania nośników jednego ładunku (na podstawie [6])

Rysunek 1.13 przedstawia typową charakterystykę prądowo-napięciową, gdy wstrzykiwane są nośniki jednego rodzaju - elektrony - do próbki, w którym pułapki mają

jeden poziom energetyczny, a ich energia leży w obszarze pasma wzbronionego. Jak widać z rysunku, charakterystyka I-U składa się z trzech obszarów [3, 5, 6, 9]:

- pierwszy spełnia prawo Ohma - prąd elektryczny jest wynikiem termicznego generowania swobodnych nośników ładunku o gęstości opisanej następująco:

$$J = e \cdot n_0 \frac{U}{d}, \quad (1.43)$$

gdzie e - wartość ładunku elektrycznego elektronu, n_0 - koncentracja swobodnych elektronów, U - przyłożone napięcie, d - grubość próbki.

- odcinek drugi opisuje sytuację, w której, w wyniku zwiększania przyłożonego napięcia, zwiększa się liczba wstrzykiwanych nośników, które zapełniają pułapki (ang. *Traps Filled Limit*). Do określenia wartości napięcia V_{TFL} , przy której zaczyna się szybki wzrost prądu, służy wzór [3, 5, 6, 9, 102–104]:

$$V_{TFL} = \frac{ed^2 N_t}{2\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (1.44)$$

gdzie e - ładunek elektronu, d - grubość próbki, N_t - gęstość objętościowa pułapek, ε - przenikalność elektryczna, ε_0 - przenikalność elektryczna próżni;

- odcinek trzeci charakterystyki odpowiada ładunkowi przestrzennemu, który powstał w wyniku nadmiaru wstrzykiwanego ładunku, ponieważ wcześniej wstrzykiwany ładunek został zgromadzony w pułapkach. Przebieg I-U w tym zakresie opisuje Childsa [6]:

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon\mu \frac{U^2}{d^3}, \quad (1.45)$$

gdzie ε - przenikalność elektryczna, μ - ruchliwość nośników, U - przyłożone napięcie, d - grubość próbki.

W materiałach ferroelektrycznych, ze względu na występującą polaryzację spontaniczną, charakterystyki prądowo-napięciowe są bardzo złożone. Na bazie literatury tematu [105–107] możemy dokonać następującą klasyfikację:

- w przypadku przemiany fazowej I-go rodzaju, w pobliżu temperatury przemiany fazowej $I \approx U^{\frac{6}{5}}$, a dla przemiany fazowej II-go rodzaju $I \approx U^{\frac{4}{3}}$;
- jeżeli koncentracja ładunku wstrzykiwanego nie przekracza koncentracji ładunku generowanego termicznie - dla małych prądów, to:

$$I \approx \frac{U^2}{d^3}, \quad (1.46)$$

- w przypadku, gdy zależność pomiędzy natężeniem pola i polaryzacją jest liniowa i ładunek wstrzykiwany jest większy niż generowany termicznie (dla słabych pól) to wówczas:

$$I \approx \frac{U^2}{d^{\frac{2}{3}}}. \quad (1.47)$$

1.6.9 Badania prądów ładowania

Oddziaływanie pola elektrycznego na elektrony, jony i dipole w materiałach dielektrycznych przez czas dłuższy niż $1\mu s$ może zachodzić na dwa sposoby. W pierwszym przypadku dochodzi do reorientacji dipoli elektrycznych o różnym pochodzeniu (dipolowe cząstki w substancjach polarnych, defekty strukturalne z momentem dipolowym) [5, 9]. W wyniku takiego oddziaływania pojawia się prąd przesunięcia, którego gęstość można opisać wzorem:

$$\vec{J} = \frac{d\vec{D}}{dt}, \quad (1.48)$$

gdzie \vec{D} - wektor indukcji elektrycznej, $\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$, \vec{E} - wektor natężenia pola elektrycznego. W drugim przypadku swobodne nośniki ładunku (wakansje, jony międzywęzłowe, defekty elektronowe) wykonują ruch translacyjny, w wyniku którego dochodzi do przepływu prądu przewodzenia, którego gęstość można opisać wzorem:

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}, \quad (1.49)$$

gdzie σ to przewodnictwo właściwe dielektryka, \vec{E} - wektor natężenia pola elektrycznego.

Prąd ładowania $I_c(t)$ powstaje w wyniku przyłożenia do płaskiego kondensatora (ferroelektryka umieszczonego między okładkami - elektrodami) stałego pola elektrycznego E . Płynie on w obwodzie zewnętrznym i zmniejsza się z czasem. Możemy opisać go następującym równaniem [6]:

$$I_c(t) = I_p(t) + I_g, \quad (1.50)$$

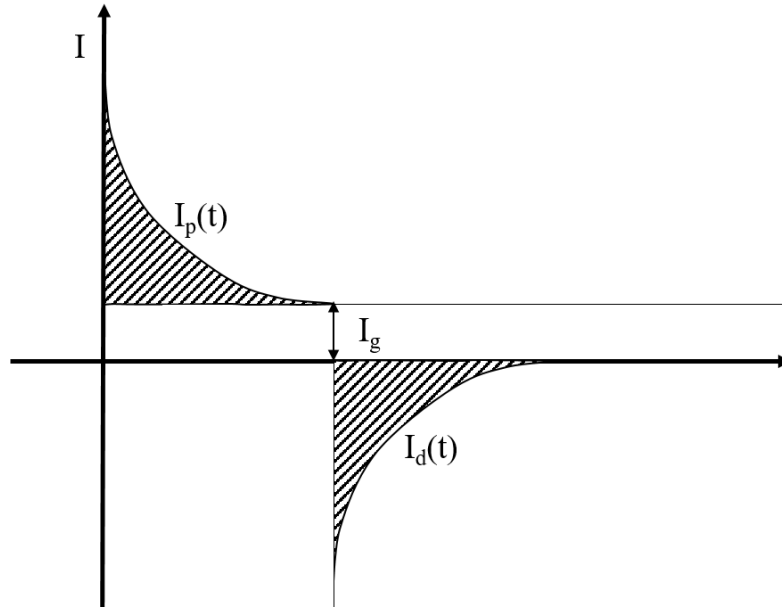
gdzie $I_p(t)$ to natężenie prądu polaryzacji, który zanika w czasie t , I_g to stałe natężenie prądu przewodnictwa (rys. 1.14).

W zależności od tego, czy polaryzacja miała charakter dipolowy czy jonowy, czas po którym zanika prąd polaryzacji, może być różny, a w przypadku niektórych materiałów - długi. Jak widać ze wzoru (1.50), po zaniku prądów polaryzacji, w materiale ferroelektrycznym płynie jedynie prąd przewodnictwa, który związany jest z transportem swobodnych nośników.

Wartość tego prądu w dowolnej chwili $t > t_0$ możemy obliczyć w oparciu o zasadę superpozycji. Ponieważ prąd ładowania I_p (absorpcji dielektrycznej) powstaje w wyniku tworzenia się polaryzacji, a prąd rozładowania I_d wskutek jej zaniku, to zakreskowane części wykresu 1.14 opisujące zaabsorbowany ładunek podczas polaryzacji i odzyskiwany podczas jej zaniku muszą być sobie równe, co wyraża równość:

$$\int_0^{t_p} I_p(t)dt = \int_{t_p}^{\infty} I_d(t)dt, \quad (1.51)$$

W tym miejscu należy podkreślić, że powyższa równość przedstawia sytuację wyidealizowaną. W sytuacji, gdy w procesie polaryzacji/depolaryzacji dominującą rolę odgrywa ładunek przestrzenny, prąd absorpcji może nie być równy prądowi rozładowania.



Rysunek 1.14: Schematyczne przedstawienie prądów ładowania I_p i rozładowania I_d (opracowanie własne)

1.6.10 Badania prądów rozładowania

Prąd depolaryzacji przepływający przez materiał jest wynikiem zmiany w strukturze domenowej, transportu ładunków występujących w objętości próbki oraz ładunków „wstrzykiwanych” z elektrod [108, 109]. Pole elektryczne o wysokim natężeniu powoduje ruch domen (ruch poprzez próbkę oraz ruch ścian domenowych) i zarodkowanie nowych domen [109]. W takiej sytuacji, występujące w próbce ładunki oraz ładunki wstrzykiwane z elektrod mogą być uwięzione na ścianach domen, defektach punktowych i dyslokacjach. Ładunki te ekranują pole elektryczne w strukturze materiału i spowalniają ruch domen [109]. Po wyłączeniu polaryzującego pola elektrycznego, w materiale rozpoczyna się proces depolaryzacji. Uporządkowanie domen zmniejsza się, a ładunki lokowane na ich ścianach i na defektach zostają uwolnione. W początkowym etapie rozładowania, procesy te zachodzą szybko, natomiast w końcowym znacznie wolniej. Natomiast, pole elektryczne o niskim natężeniu powoduje bardzo słabe ruchy domen i ścian domenowych, a koncentracja ładunków „wstrzykiwanych” z elektrod jest niewielka. W tej sytuacji płynący prąd depolaryzacji jest głównie efektem innych procesów relaksacji (polaryzacji dipolowej, jonowej, powierzchniowej itp.).

W przypadku krótkiego czasu przyłożenia napięcia zewnętrznego, prąd depolaryzacji początkowo zanika stosunkowo szybko, po czym, w zakresie niskich temperatur, dążąc do wartości stałej. Jest to spowodowane nieznacznym uwięzieniem ładunków tzn. „mocowanie” domen jest słabe. Natomiast dłuższy czas polaryzacji powoduje, że prąd rozładowania zanika po dłuższym czasie, a jego wartość jest wyższa. W tym przypadku, uwięzienie ładunków jest znaczące, przez co „mocowanie” domen jest silniejsze, a proces przeorientowania domen jest spowolniony [109]. Prąd rozładowania płynie w kierunku przeciwnym do prądu ładowania i zmienia się zgodnie z zależnością:

$$I_d \sim t^{-s}, \quad (1.52)$$

gdzie I_d - natężenie prądu depolaryzacji (rozładowania), t - czas, s - wykładnik (zależy od czasu polaryzacji i temperatury) [109] (zobacz również rys. 1.14).

1.6.11 Badania właściwości ferroelektrycznych

Badania piroelektryczne

Zmiana polaryzacji spontanicznej kryształu, wywołana zmianą temperatury - zjawisko piroelektryczne - powoduje, że w obwodzie zewnętrzny przepływa prąd piroelektryczny o natężeniu [6, 7]:

$$I = S \frac{dP_s}{dt}, \quad (1.53)$$

gdzie S - powierzchnia próbki, t - czas, $\frac{dP_s}{dt}$ - szybkość zmiany polaryzacji spontanicznej.

Aby obliczyć z pomiarów piroprądu w różnych temperaturach, polaryzację spontaniczną, należy wykonać całkowanie równania 1.53 po czasie, stąd:

$$P_s = \frac{1}{S} \int I dt, \quad (1.54)$$

Badania piezoelektryczne

Efekt piezoelektryczny prosty i odwrotny został opisany w rozdziale 1.2.1.

Właściwości piezoelektryczne materiału można opisać przy pomocy podstawowych wielkości: modułów piezoelektrycznych d_{ijk} oraz współczynnika naprężenia mechanicznego σ_{jk} [6, 7, 10]:

Dodatkowo elementy piezoelektryczne charakteryzowane są przez współczynnik elektromechaniczny k_p , w zależności od tego, czy do materiału przyłożone jest pole elektryczne E czy naprężenie mechaniczne σ , co opisują (odpowiednio) poniższe równania [6, 7, 10]:

•

$$k_p^2 = \frac{W_{EM}}{W_E}, \quad (1.55)$$

gdzie W_E - całkowita wartość energii elektrycznej doprowadzonej do materiału piezoelektrycznego, W_{EM} - wartość energii elektrycznej, która została przekształcona w energię mechaniczną;

•

$$k_p^2 = \frac{W_{ME}}{W_M}, \quad (1.56)$$

gdzie W_M - całkowita wartość energii mechanicznej doprowadzonej do materiału piezoelektrycznego, W_{ME} - wartość energii mechanicznej, która została przekształcona w energię elektryczną.

Ze względu na to, że nie można całkowicie przekształcić energii mechanicznej w energię elektryczną, zawsze $k_p < 1$ [6, 7, 10].

Aby zbadać właściwości piezoelektryczne materiałów najczęściej bada się je w zmieniających polach elektrycznych lub w funkcji naprężenia - wytwarzane poprzez generatory mechaniczne. W piezoelektryku mechaniczne drgania rezonansowe powstają

w wyniku pojawienia się tzw. fali stojącej o długości i częstotliwości przedstawionej poniżej [6, 7, 10]:

$$\lambda_n = \frac{2a}{n}, \quad (1.57)$$

gdzie λ_n - długość fali rzędu n , n - rząd drgań harmoniczych, a - rozmiar próbki piezoelektrycznej;

$$f_n = \frac{v}{\lambda_n}, \quad (1.58)$$

gdzie $v = \sqrt{\frac{c}{\rho}}$ - prędkość rozchodzenia się fali w materiale, c - współczynnik sprężystości, ρ - gęstość materiału.

Do pomiaru efektu piezoelektrycznego stosuje się metody statyczne lub dynamiczne. Metody dynamiczne można podzielić na metody jakościowe oraz ilościowe. Aby wykonać pomiar metodą ilościową, badana próbka musi mieć określony kształt oraz wielkość, a także określoną orientację krystalograficzną [6, 110].

Próbki ceramiki ferroelektrycznej, w których badane są właściwości piezoelektryczne zwykle mają kształt dysków lub prętów [6]. Do badania takich próbek najbardziej przydatna jest metoda rezonansu-antyrezonansu, w trakcie której mierzona jest częstotliwość rezonansu i antyrezonansu oraz tzw. pierwszego owerton - rezonans mierzony w zakresie wysokich częstotliwościach.

Podczas wykonywania pomiaru metodą rezonansu-antyrezonansu, zmienia się częstotliwość napięcia pomiarowego, aby odnaleźć częstotliwości (kolejno): rezonansu f_r - przy maksymalnej wartości prądu, antyrezonansu f_a - przy minimalnej wartości prądu płynącego przez próbkę. Uzyskane częstotliwości pozwalają na wyznaczenie wartości sprzężenia elektromechanicznego k_{33} oraz współczynnika piezoelektrycznego d_{33} z wykorzystaniem wzorów [10, 111]:

$$k_{33}^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \frac{\Delta f}{f_a}, \quad (1.59)$$

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\varepsilon_{33}^T S_{33}^E}, \quad (1.60)$$

$$\frac{1}{S_{33}^D} = 4\rho \cdot f_a^2 l^2, \quad (1.61)$$

$$S_{33}^E = \frac{S_{33}^D}{1 - k_{33}^2} = \frac{1}{4\rho \cdot l^2 \cdot f_a^2 (1 - k_{33}^2)}, \quad (1.62)$$

gdzie l - wysokość próbki (walca),

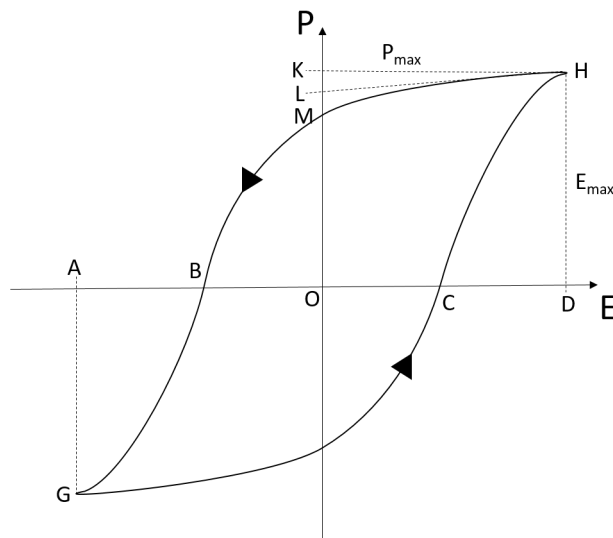
S_{33}^E , S_{33}^D - współczynniki podatności sprężystej odpowiednio przy zerowy (względnie stałym) polu elektrycznym i przy zerowej (względnie stałej) indukcji elektrycznej,

ε_{33}^T - przenikalność elektryczna przy zerowym (względnie stałym) naprężeniu,

ρ - gęstość próbki.

Badania pętli histerezy elektrycznej

Do pomiaru pętli histerezy elektrycznej najczęściej stosowany jest układ Sawyera-Towera. Z pomocą tego układu, na ekranie oscyloskopu otrzymywany jest obraz pętli histerezy zaprezentowany na rysunku 1.15.



Rysunek 1.15: Standardowy obraz pętli histerezy dla materiału ferroelektrycznego (na podstawie [6])

Pętla przedstawiona na rysunku 1.15 powstaje poprzez stopniowe zwiększanie natężenia pola elektrycznego przykładanego do próbki. Straty próbki kompensowane są poprzez opornik. Osiągając odpowiednie natężenie pola elektrycznego uzyskuje się tzw. stan nasycenia pętli - końce pętli HG (rys. 1.15) powinny być liniami prostymi [6, 7, 9]. Amplitudzie napięcia sinusoidalnego przyłożonego do próbki odpowiada odcinek OD, z kolei odcinek OC (OB) jest miarą napięcia koercji U_C :

$$U_C = E_C \cdot d, \quad (1.63)$$

gdzie E_C - natężenie pole koercji, d - grubość próbki.

Wartości polaryzacji maksymalnej P_{max} odpowiada odcinek OK. Odcinek OL odpowiada wartości polaryzacji spontanicznej P_s - punkt L jest miejscem przecięcia się osi P ze styczną przechodzącą przez punkt H. Odcinek OM odpowiada wartości polaryzacji resztkowej (szczątkowej, pozostałej) P_r . Wartość P_r wyznaczana jest ze wzoru:

$$P_r = \frac{Q}{S} = \frac{C_0 \cdot U_Y}{S} \left[\frac{\mu F \cdot V}{cm^2} = \frac{\mu C}{cm^2} \right], \quad (1.64)$$

gdzie $Q = C_0 \cdot U_Y$ - ładunek gromadzony na powierzchni próbki, S - powierzchnia elektrody, C_0 - pojemność kondensatora wzorcowego, U_Y - napięcie, które jest proporcjonalne do miary odcinka OM.

Oś X na ekranie oscyloskopu (komputera) odpowiada przyłożonemu natężeniu pola elektrycznego. Mierzając odcinek pomiędzy punktami A i D (wzdłuż osi X) można obliczyć maksymalne natężenie pola elektrycznego przyłożonego do próbki, wykorzystując poniższy wzór [6, 7, 9]:

$$E_{max} = \frac{U_{max}}{d} = \frac{\sqrt{2} \cdot U_{sk}}{d}, \quad (1.65)$$

gdzie U_{max} - maksymalne napięcie przyłożone do kondensatora ferroelektrycznego, U_{sk} - napięcie skuteczne (odczytane z woltomierza).

Z kolei, mierząc długość odcinka pomiędzy punktami B i C, można obliczyć pole koercji [6, 7, 9]:

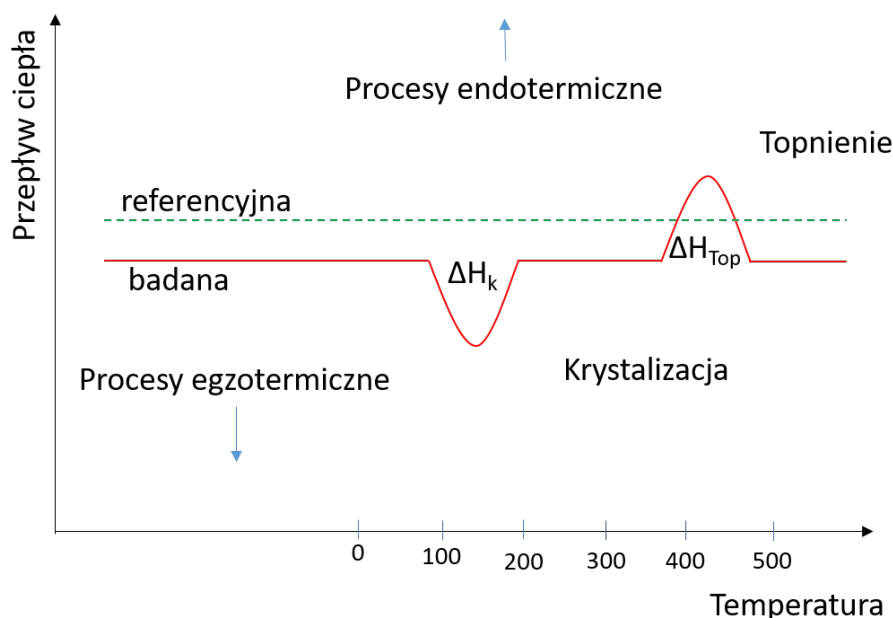
$$E_C = E_{max} \frac{|BC|}{|AD|}, \quad (1.66)$$

gdzie $|BC|$ - długość odcinka BC, $|AD|$ - długość odcinka AD.

1.6.12 Badania kalorymetryczne

Jedną z technik służących do charakterystyki i wyznaczenia termicznych właściwości badanych materiałów jest *różnicowa kalorymetria skaningowa* (ang. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC). W technice tej rejestruje/bada się zmianę szybkości przepływu strumienia ciepła badanej próbki w funkcji temperatury. Pomiar polega na badaniu dostarczanego (oddanego/wydzielonego) ciepła do próbki i porównaniu wyników z próbką referencyjną, która powinna mieć dobrze znaną charakterystykę cieplną w zakresie temperatur, w którym wykonuje się pomiary [112].

Podczas pomiaru, temperatury obu próbek (badanej i referencyjnej) utrzymują się na jednakowym poziomie. Dlatego, jeżeli w badanej próbce podczas jej ogrzewania zachodzą jakieś przemiany fizyczne (np. przemiana fazowa), to strumień ciepła dostarczany będzie do niej z inną szybkością niż do próbki referencyjnej (w której w badanym zakresie temperatur nie obserwujemy przemian fazowych). Jeżeli w badanej próbce będą zachodzić procesy egzotermiczne (endotermiczne), to ciepło wyemitowane/uwalniane do niej będzie większe (mniejsze) niż do próbki odniesienia, co obrazuje rys. 1.16. Szybkość grzania obu próbek zachodzi z taką samą prędkością (utrzymując identyczne temperatury obu próbek) [112].



Rysunek 1.16: Schematyczne zobrazowanie przepływu ciepła przez próbkę badaną i referencyjną podczas badania kalorymetrycznego (na podstawie [112])

1.6.13 Badania rozszerzalności termicznej

Współczynnik rozszerzalności cieplnej jest jedną z wielkości charakteryzujących właściwości cieplne materiału.

Rozszerzalność cieplna polega na zmianie liniowych rozmiarów materiału, zachodzących w wyniku zmiany temperatury. W skali makroskopowej wzrost temperatury prowadzi do wzrostu energii kinetycznej atomów (wzrostu amplitudy drgań) [3, 40, 113]. Zmiana liniowych rozmiarów materiału wynikać może również z zachodzącej w materiale przemiany fazowej. Dzięki badaniom dylatometrycznym rozszerzalności cieplnej, można wyznaczyć między innymi współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz temperatury przemian fazowych zachodzących w materiale [3, 40, 113].

Współczynnik rozszerzalności liniowej cieplnej można wyliczyć na podstawie wzoru [3, 40, 113]:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot \Delta T, \quad (1.67)$$

gdzie Δl - zmiana liniowych rozmiarów próbki w wyniku zmiany temperatury, l_0 - wyjściowa wartość rozmiaru liniowego, ΔT - zmiana temperatury, α - współczynnik liniowy rozszerzalności cieplnej.

Na wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej wpływ mają m. in. wiązania chemiczne, temperatura czy przemiany fazowe. Jeżeli siła wiązań chemicznych jest mała, to wielkość zmian wymiarowych materiału jest większa. Współczynnik rozszerzalności cieplnej dla materiałów, w których dominują kowalencyjne wiązania chemiczne wynosi od ok. $3,5 \cdot 10^{-6}[K^{-1}]$ do ok. $4,5 \cdot 10^{-6}[K^{-1}]$, a dla materiałów z przeważającymi wiązaniami jonowymi od ok. $7,5 \cdot 10^{-6}[K^{-1}]$ do ok. $15 \cdot 10^{-6}[K^{-1}]$ [3, 40, 113, 114].

Badanie rozszerzalności cieplnej materiału, w którym zachodzą przemiany fazowe może dać informacje o zmianach zachodzących w symetrii materiału. Jest to możliwe ze względu na związek współczynnika rozszerzalności liniowej z uporządkowaniem sieci krystalograficznej materiału.

1.6.14 Badania właściwości mechanicznych

Właściwości mechaniczne materiałów to podatność materiału na odkształcenia (sprężyste i plastyczne) wywołane działaniem zewnętrznych sił mechanicznych [115]. Właściwości sprężyste materiałów określa się granicą proporcjonalności - największym naprężeniem materiałów, dla którego odkształcenie można jeszcze opisać przez prawo Hook'a, które wyraża liniową zależność między naprężeniem i odkształceniem materiału [115, 116]:

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \frac{\Delta l}{l}, \quad (1.68)$$

gdzie σ - naprężenie, F - siła rozciągająca, S - pole przekroju poprzecznego materiału, E - moduł Young'a, Δl - wydłużenie pręta, l - długość początkowa, $\frac{\Delta l}{l}$ - nazywa się odkształceniem materiału [116].

Modułem Young'a (sprężystości wzdłużnej) nazywa się stosunek naciągu (naprężenia) do wydłużenia (odkształcenia) [115]:

$$E = \frac{F}{S} : \frac{\Delta l}{l}, \quad (1.69)$$

Liczba Poisson'a jest stosunkiem odkształcenia materiału podczas kurczenia się (zwężania względnego) do odkształcenia materiału podczas rozciągania [115].

Modułem Kirchhoff'a (kształtu, sprężystości poprzecznej) nazywa się stosunek naprężenia stycznego τ do wartości kąta przesunięcia γ (zniekształcenie kąta prostego pomiędzy płaszczyznami, wzdłuż których działają te naprężenia) [115]. Moduł ten określa możliwość materiału do przeciwstawienia się zmianom kształtu, z jednoczesnym zachowaniem objętości [115, 117]:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{E}{2(1 + \nu)}, \quad (1.70)$$

gdzie G - moduł Kirchhoff'a, τ - naprężenie styczne, γ - kąt przesunięcia, E - moduł Young'a, ν - liczba Poisson'a.

Modułem objętościowym (ściśliwości, Helmholtz'a) nazywa się stosunek naprężenia normalnego do względnego odkształcenia objętościowego, które zostało wywołane przez działające naprężenie [115, 117]:

$$K = \frac{\sigma}{\Delta} = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}, \quad (1.71)$$

gdzie K - moduł objętościowy, σ - naprężenie normalne, Δ - względna zmiana objętości, E - moduł Young'a, ν - liczba Poisson'a. Moduł objętościowy charakteryzuje względną zmianę objętości materiału [115].

Badanie materiałów metodą ultradźwiękową jest powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu, m. in. w inżynierii materiałowej i elektronice [118]. Metoda ta należy do tzw. badań objętościowych, a jej zastosowanie pozwala wykryć głównie wewnętrzne nieciągłości obiektu (ale również powierzchniowe i podpowierzchniowe), w zależności od rodzaju zastosowanych fal [119].

Ultradźwiękami (naddźwiękami) nazywa się fale sprężyste, których częstotliwość jest większa od słyszalnych; ich zakres jest bardzo szeroki - od 16kHz do 10^9 Hz [118]. W celu pomiaru właściwości materiału przeprowadza się badania nieniszczące, które wykorzystują fale w zakresie częstotliwości 1-100MHz [118, 119]. Wykorzystując ultradźwięki można badać stan materiałów metalicznych, ale także niemetalicznych (m. in. kompozytów, ceramiki, betonu, gumy) [119].

W badaniach ultradźwiękowych wykorzystuje się fale: podłużne, poprzeczne, powierzchniowe, płytowe (fale Lambda), Love'a, jednak najczęściej stosowane są fale podłużne i poprzeczne [119]. *Falą podłużną* nazywamy falę, której kierunek rozchodzenia się jest zgodny z ruchem cząsteczek ośrodka, w wyniku czego dochodzi do zmiany objętości ośrodka (zagęszczenia i rozrzedzenia) [118, 119]. Fale te rozchodzą się w ciałach stałych, cieczach oraz gazach [119]. *Falą poprzeczną* (ściania) nazywamy falę, której kierunek rozchodzenia się jest prostopadły do ruchu cząsteczek ośrodka. W wyniku działania fali poprzecznej nie dochodzi do zmiany gęstości, rozchodzą się one głównie w ciałach stałych lub w cieczach o dużej lepkości [119].

Fale podłużne oznacza się literą L , z kolei fale poprzeczne oznacza się literą T . Prędkość rozchodzenia się fal podłużnych v_L i poprzecznych v_T opisują następujące wzory [119]:

$$v_L = \sqrt{\frac{E(1 - \nu)}{\rho(1 + \nu)(1 - 2\nu)}}, \quad (1.72)$$

$$v_T = \sqrt{\frac{G}{\varrho}} = \sqrt{\frac{E}{2\varrho(1+\nu)}}, \quad (1.73)$$

gdzie v_L - prędkość rozchodzenia się fali podłużnej, v_T - prędkość rozchodzenia się fali poprzecznej, E - moduł Young'a (moduł sprężystości wzdłużnej) [Pa], ν - liczba Poisson'a, ϱ - gęstość materiału [kg/m^3], G - moduł sprężystości poprzecznej (Kirchoff'a) [Pa]. Prędkość rozchodzenia się fali podłużnej jest większa od prędkości rozchodzenia się fali poprzecznej [119].

Stałe materiałowe, uzyskane na podstawie badań ultradźwiękowych, określa się na podstawie następujących równań [120]:

- Liczba Poisson'a ν :

$$\nu = \frac{(v_L^2 - 2v_T^2)}{(2v_L^2 - v_T^2)}, \quad (1.74)$$

- Moduł Young'a E :

$$E = \frac{v_L^2 \cdot \varrho \cdot (1 + \nu) \cdot (1 - 2\nu)}{(1 - \nu)}, \quad (1.75)$$

- Moduł Kirchhoff'a (moduł sprężystości) G :

$$G = v_T^2 \cdot \varrho, \quad (1.76)$$

- Moduł sprężystości objętościowej (ściśliwości; moduł Helmholtz'a) K :

$$K = \varrho \cdot (v_L^2 - \frac{3}{4}v_T^2), \quad (1.77)$$

gdzie v_L - prędkość fali podłużnej, v_T - prędkość fali poprzecznej, ϱ - gęstość materiału.

W celu określenia anizotropowości materiału wykorzystuje się następujący wzór:

$$A = 100 \cdot \frac{v_{L(\phi)} - v_{L(h)}}{v_{L(\phi)}}, \quad (1.78)$$

gdzie A - anizotropia, $v_{L(\phi)}$ - prędkość fali podłużnej po średnicy, $v_{L(h)}$ - prędkość fali podłużnej po wysokości.

Dodatkowo, dla materiałów polikrystalicznych zachodzi związek:

$$\frac{G}{E} \approx \frac{3}{8}. \quad (1.79)$$

Rozdział 2

Część doświadczalna

2.1 Warunki technologiczne otrzymywania próbek

W ramach niniejszej pracy wykonane i przebadane zostały cztery próbki $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (oznaczone odpowiednio S1, S2, S3, S4), których warunki technologiczne różnią się czasem spiekania, krotnością spiekania oraz metodą ich otrzymania. Próbki te zostały wytworzone konwencjonalną metodą reakcji w stanie stałym i w procesie prasowania na gorąco.

W celu wykonania próbek, zostały odważone w stosunku stechiometrycznym następujące proszki: Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 o czystości: 99,8%; 99,99%; 99%, zgodnie z przedstawionymi poniżej obliczeniami stechiometrycznymi dla 25 gram materiału.

- Masy atomowe pierwiastków:

$$m_{Na} = 22,98977u$$

$$m_C = 12,0115u$$

$$m_{Bi} = 208,9804u$$

$$m_{Ti} = 47,90u$$

$$m_O = 15,9994u$$

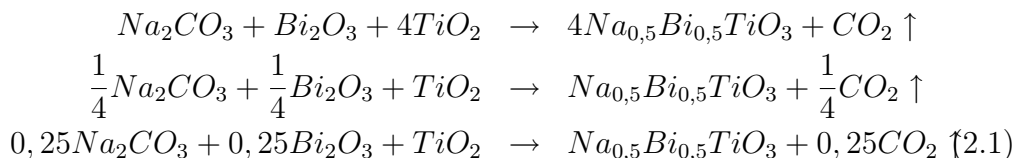
- Masa molowa związków:

$$M_{Na_2CO_3} = 2 \cdot 22,98977 + 1 \cdot 12,0115 + 3 \cdot 15,9994 = 45,97954 + 12,0115 + 47,9982 = 105,98924 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

$$M_{Bi_2O_3} = 2 \cdot 208,9804 + 3 \cdot 15,9994 = 417,9608 + 47,9982 = 465,959 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

$$M_{TiO_2} = 1 \cdot 47,90 + 2 \cdot 15,9994 = 47,90 + 31,9988 = 79,8988 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

- Synteza zachodzi według następującego równania reakcji:



- Masa molowa produktu:

$$M_{Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3} = 0,5 \cdot 22,98977 + 0,5 \cdot 208,9804 + 47,90 + 3 \cdot 15,9994 = \\ = 11,494885 + 104,4902 + 47,90 + 47,9983 = 211,883285 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

- Obliczanie stechiometrii dla 25g produktu $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ dla:

- Na_2CO_3

$$1 \text{ mol } Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - 0,25 \text{ mol } Na_2CO_3 \\ \Downarrow \\ 1 \cancel{\text{ mol}} \cdot M_{Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3} \frac{g}{\cancel{\text{ mol}}} - 0,25 \cancel{\text{ mol}} \cdot M_{Na_2CO_3} \frac{g}{\cancel{\text{ mol}}} \\ \Downarrow \\ 211,883285g - 0,25 \cdot 105,98924g \\ 25g - x \\ \underline{x_{Na_2CO_3}} = \frac{25 \cdot 0,25 \cdot 105,98924g^{\cancel{2}}}{211,83285 \cancel{g}} = \frac{662,43275g}{211,83285} = \underline{3,127148362g}$$

- Bi_2O_3

$$1 \text{ mol } Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - 0,25 \text{ mol } Bi_2O_3 \\ \Downarrow \\ 1 \cancel{\text{ mol}} \cdot M_{Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3} \frac{g}{\cancel{\text{ mol}}} - 0,25 \cancel{\text{ mol}} \cdot M_{Bi_2O_3} \frac{g}{\cancel{\text{ mol}}} \\ \Downarrow \\ 211,883285g - 0,25 \cdot 465,959g \\ 25g - x \\ \underline{x_{Bi_2O_3}} = \frac{25 \cdot 0,25 \cdot 465,959g^{\cancel{2}}}{211,83285 \cancel{g}} = \frac{2912,24375}{211,83285} = \underline{13,74456579g}$$

- TiO_2

$$1 \text{ mol } Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - 0,25 \text{ mol } TiO_2 \\ \Downarrow \\ 1 \cancel{\text{ mol}} \cdot M_{Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3} \frac{g}{\cancel{\text{ mol}}} - 1 \cancel{\text{ mol}} \cdot M_{TiO_2} \frac{g}{\cancel{\text{ mol}}} \\ \Downarrow \\ 211,883285g - 1 \cdot 79,8988g \\ 25g - x \\ \underline{x_{TiO_2}} = \frac{25 \cdot 79,8988g^{\cancel{2}}}{211,83285 \cancel{g}} = \frac{1997,47g}{211,83285} = \underline{9,427218386g}$$

Zatem, aby otrzymać 25g $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ należy odważyć ok. 3,127g Na_2CO_3 , 13,745g Bi_2O_3 oraz 9,427g TiO_2 .

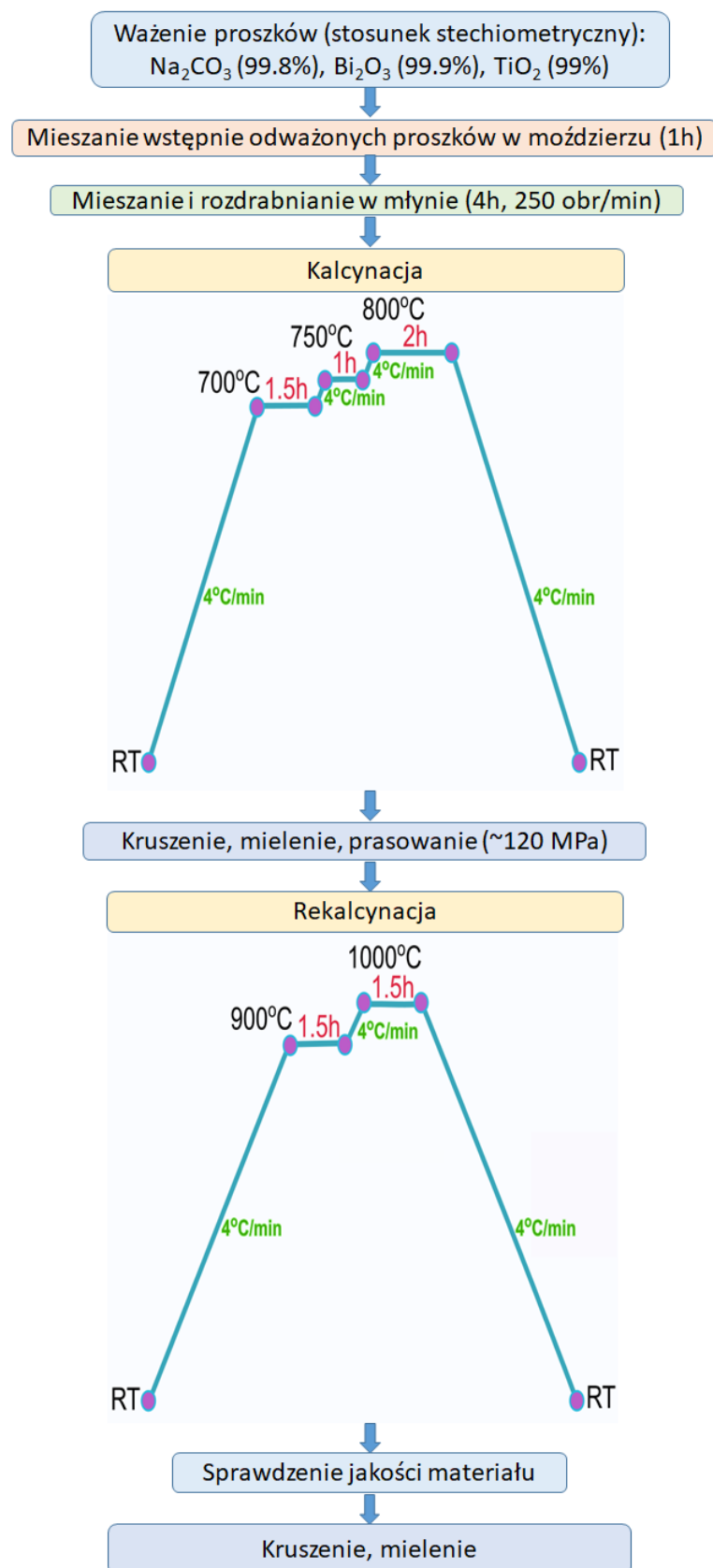
Wstępnie odważone proszki były zmieszane w moździerz przez ok. 1h, a następnie w młynie przez 4h. W kolejnym kroku otrzymany materiał został poddany kalcynacji w atmosferze powietrza w następujących warunkach [121]: $700^{\circ}C$ przez 1.5h, $750^{\circ}C$ przez 1h i $800^{\circ}C$ przez 2h. Otrzymany w ten sposób materiał został rozkruszony, zmielony a następnie sprasowany przy ciśnieniu 120 MPa i poddany ponownej kalcynacji w atmosferze powietrza w następujących warunkach: $900^{\circ}C$ przez 1.5h oraz $1000^{\circ}C$ przez 1.5h. Po tym procesie została sprawdzona jakość otrzymanego materiału, po czym został on rozkruszony i zmielony. Opisany proces został przedstawiony na rysunku 2.1. Jak widać z tego rysunku warunki początkowe były jednakowe dla wszystkich próbek.

W kolejnym etapie materiał został podzielony na cztery części (odpowiadające próbkom: S1, S2, S3 i S4). Rysunek 2.2 prezentuje kolejne etapy otrzymania poszczególnych badanych próbek, ukazując różnice w warunkach technologicznych ich otrzymywania. Trzy części materiału (odpowiadające próbkom S1, S2 i S3) zostały przygotowane metodą klasyczną, natomiast jedna część materiału (odpowiadająca próbce S4) została poddana prasowaniu na gorąco w temperaturze $1060^{\circ}C$ przez 2h w atmosferze powietrza przy nacisku 43 MPa [121].

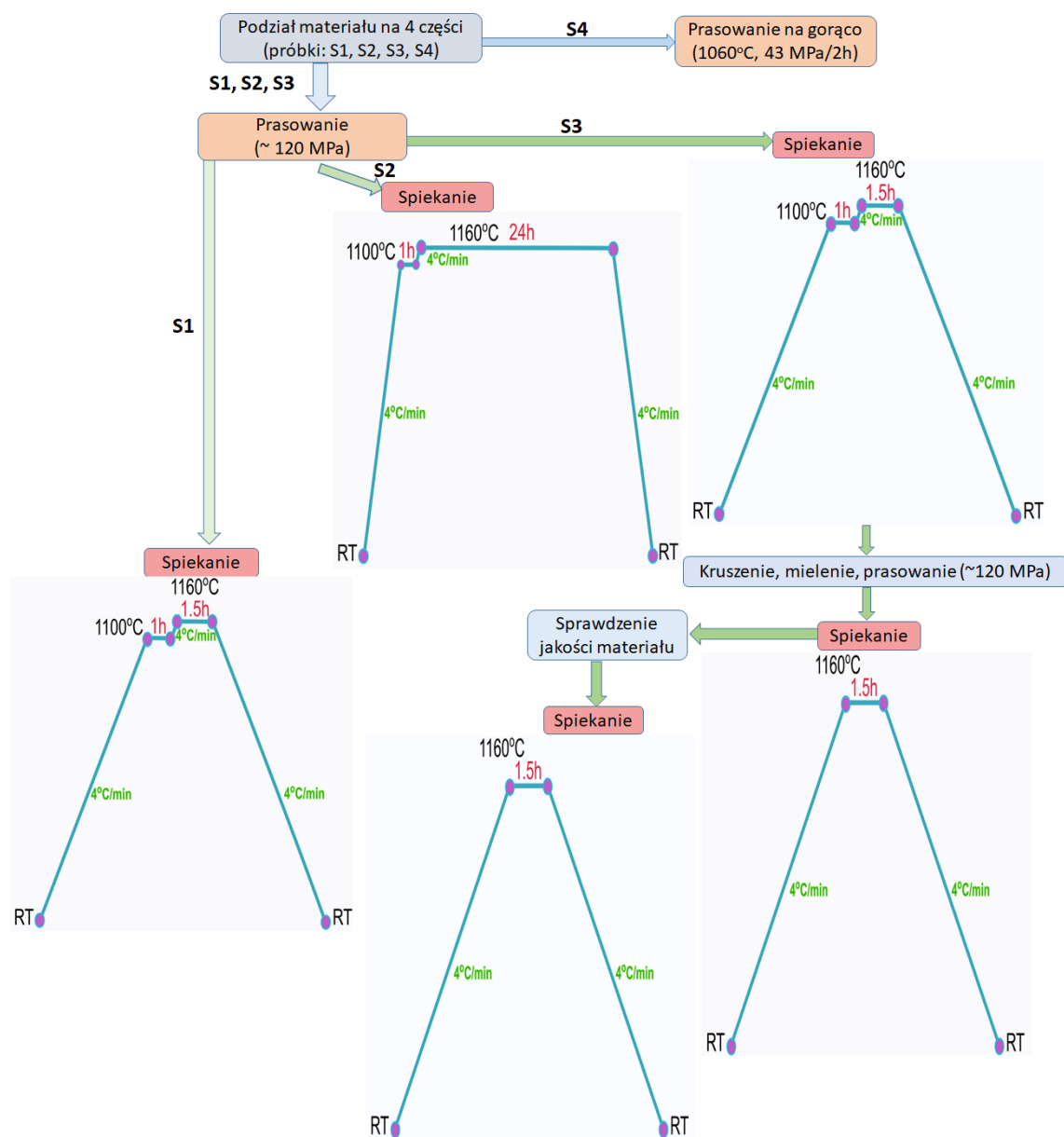
Wymienione trzy części materiału po prasowaniu przy nacisku 120MPa (próbki S1, S2 i S3) zostały poddane spiekaniu w tej samej temperaturze, ale czasy ich spiekania były różne (rys. 2.2). Próbka S1 była spiekana najpierw w temperaturze $1100^{\circ}C$ przez 1h, a następnie w $1160^{\circ}C$ przez 1.5h. Próbka ta ze względu na warunki jej otrzymania zbliżone do podawanych w literaturze [121–130], została przyjęta jako próbka referencyjna.

Próbka S2, podobnie jak próbka S1 była spiekana w temperaturze $1100^{\circ}C$ przez 1h, jednak w kolejnym etapie, była spiekana w temperaturze $1160^{\circ}C$ przez 24h.

Trzecia próbka (S3) spiekana była dokładnie w tych samych warunkach co próbka referencyjna (S1 - $1100^{\circ}C/1h$ i $1160^{\circ}C/1.5h$). Następnie, materiał został rozkruszony, zmielony i ponownie sprasowany przy nacisku 120 MPa, po czym poddano go ponownemu spiekaniu w temperaturze $1160^{\circ}C$ przez 1.5h [121].



Rysunek 2.1: Warunki technologiczne otrzymywania próbek NBT - wspólne dla wszystkich badanych próbek



Rysunek 2.2: Warunki technologiczne otrzymywania próbek NBT - warunki wytwarzania próbek S1, S2, S3 oraz S4

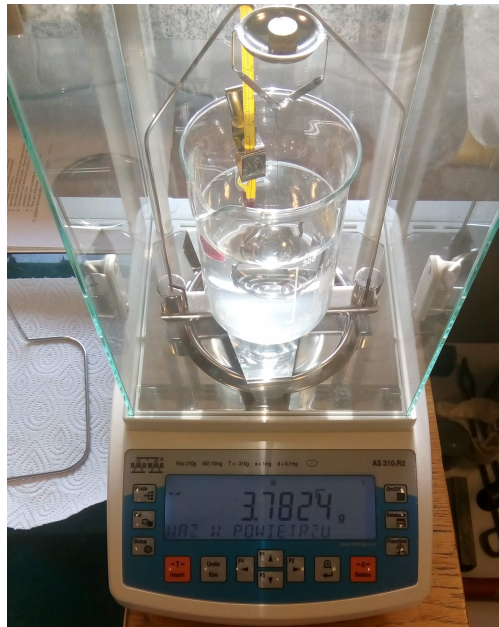
2.2 Wyznaczanie gęstości otrzymanych próbek metodą Archimiedesa

W pierwszym etapie badań - celem określenia jakości otrzymanych próbek, wyznaczono ich gęstość. Została ona zmierzona metodą Archimiedesa (powietrza-woda destylowana), opierając się na zależności:

$$\rho = \frac{m_p \cdot \rho_w}{m_p - m_w}, \quad (2.2)$$

gdzie ρ_w - gęstość wody destylowanej, m_p - ciężar próbki w powietrzu, m_w - ciężar próbki w wodzie destylowanej.

Do pomiaru wykorzystana została waga RADWAG AS 310.R2 (zdjęcie 2.3). Pomiar przeprowadzono w temperaturze powietrza: 22°C oraz temperaturze wody destylowanej: 22°C . Otrzymane w wyniku przeprowadzonego eksperymentu wartości gęstości dla badanych próbek ceramiki NBT zaprezentowane zostały w tabeli 2.1.



Rysunek 2.3: Zdjęcie prezentuje wagę RADWAG AS 310.R2 (źródło własne)

Tabela 2.1: Wartości gęstości badanych próbek ceramiki NBT uzyskanych za pomocą metody Archimiedesa

| Próbka | gęstość $\rho[\text{g}/\text{cm}^3]$ |
|--------|--------------------------------------|
| S1 | 5,731405 |
| S2 | 5,542562 |
| S3 | 5,544036 |
| S4 | 5,334778 |

Wyznaczone gęstości są wyższe niż 95% wartości teoretycznej, której wartość przyjęto jako $5,998 \text{ g}/\text{cm}^3$ [121].

2.3 Polaryzacja próbek

Niektóre z przedstawionych badań wykonano na próbkach wcześniej spolaryzowanych, aby zbadać wpływ pola elektrycznego m. in. na zasięg fazy ferroelektrycznej oraz niektóre właściwości materiału.

W celu uzyskania próbki spolaryzowanej, w atmosferze powietrza, materiał podgrzano do temperatury 250°C , a następnie przyłożono stałe pole elektryczne o natężeniu 25kV/cm (w przypadku niektórych badań, ze względu na możliwość przebicia próbki, natężenie przyłożonego pola było niższe). Z tak przyłożonym polem elektrycznym próbka została schłodzona do temperatury pokojowej, po czym wyłączono pole elektryczne, a próbkę zwarto, aby pozbyć się ładunków powierzchniowych.

2.4 Analiza rentgenowska badanego materiału

Badania strukturalne przeprowadzone zostały w atmosferze powietrza, w temperaturze pokojowej przy pomocy urządzenia Philips X'Pert Pro MD z wysokotemperaturową przystawką MRI z zastosowaniem standardowej geometrii Bragg-Brentano z promieniowaniem $K_{\alpha 1,2}$ z anody Cu (promieniowanie K_{β} tłumione przez filtr Ni) [121]. Pomiar przeprowadzono w zakresie kątowym 2θ $20^{\circ} - 60^{\circ}$ z krokiem $0,017^{\circ}$. Analiza jakościowa i ilościowa faz oraz analiza strukturalna została wykonana z użyciem oprogramowania Phillips X'Pert High Score Plus w wersji 3.0.5. Oprogramowanie to w pełni dopasowuje wzorce z wykorzystaniem metody Rietveld'a (opierające się na kodzie źródłowym programu DBW3.2 Wiles'a i Young'a [122]).

Rysunek 2.4 przedstawia widma rentgenowskie dla badanych próbek S1, S2, S3 oraz S4. Prezentowane widma wskazują, że każda z próbek posiada strukturę perowskitu. Wstępna analiza sugeruje, że widma są identyczne. Dogłębna analiza tych widm ukazuje jednak pewne różnice [121].

Tabela 2.2 prezentuje stałe sieciowe oraz dystorsję sieci dla każdej z badanych próbek. Dane zamieszczone w tej tabeli różnią się między sobą nieznacznie. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że wprawdzie stała sieciowa dla próbki S3 ma największą wartość, to jednak dystorsja sieci tej próbki jest najbardziej zbliżona do próbki referencyjnej (S1) [121].

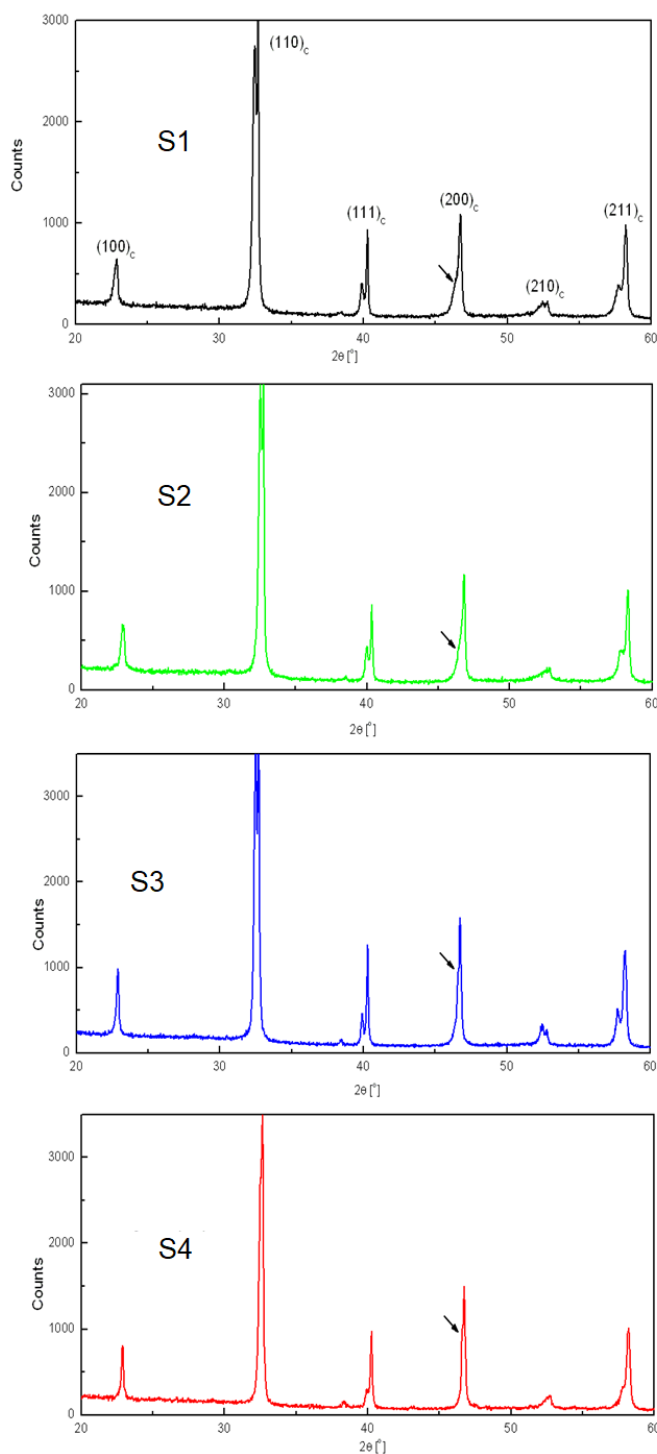
Tabela 2.2: Parametry stałych sieciowych oraz dystorsja sieci dla badanych próbek ceramiki NBT [121]

| Próbka | Stała sieciowa a_R [Å] | Dystorsja sieci $90 - \alpha_R$ [stopnie] |
|--------|-----------------------------|--|
| S1 | 3,889(9) | 0,40 |
| S2 | 3,891(7) | 0,36 |
| S3 | 3,888(8) | 0,38 |
| S4 | 3,889(5) | 0,30 |

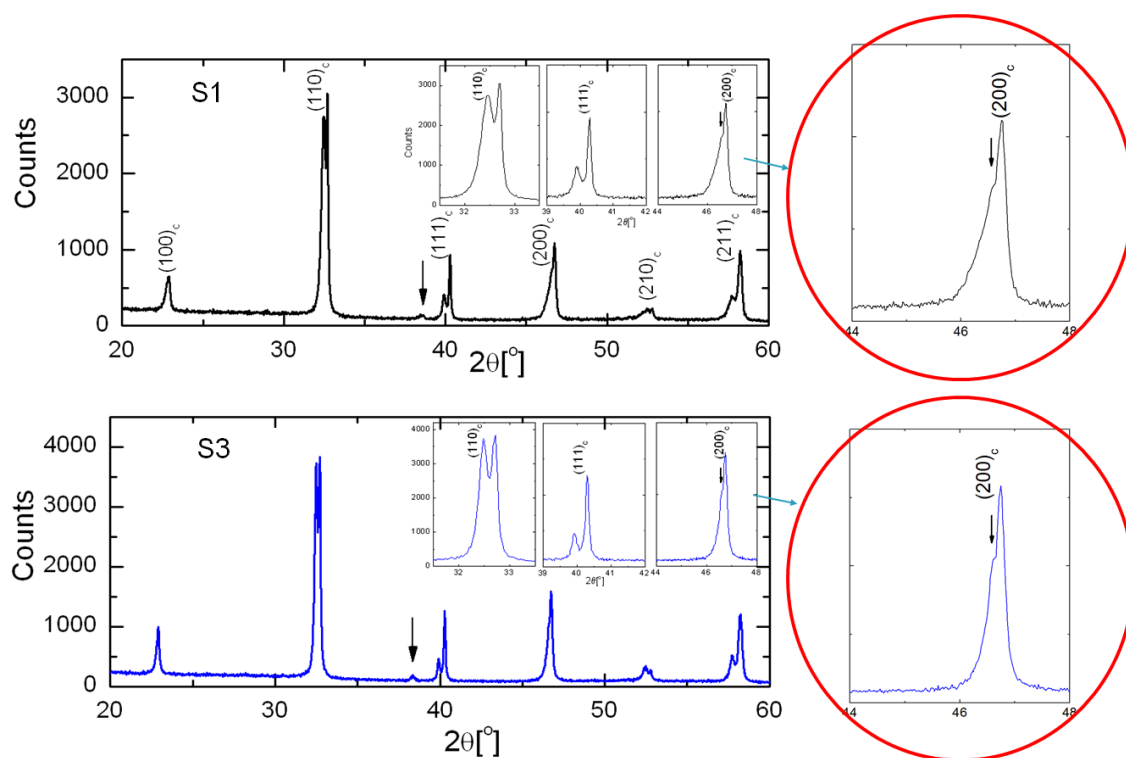
Aby dokładnie przeanalizować różnice pomiędzy widmami rentgenowskimi, na rysunku 2.5 przedstawione zostały widma dla dwóch próbek: S1 - próbki referencyjnej oraz dla próbki S3. Widoczne na obu widmach refleksy o wskaźnikach $(100)_c$, $(110)_c$, $(111)_c$, $(200)_c$, $(210)_c$ oraz $(211)_c$ wskazują na strukturę regularną. Rozszczenie refleksów $(110)_c$ i $(111)_c$ oraz $(211)_c$ sugeruje, że w temperaturze pokojo-

wej materiał ma symetrię romboedryczną. Dodatkowy mały refleks w okolicach 38° (wskazany strzałką na rysunku 2.5) jest charakterystyczny dla symetrii $R3c$ [121]).

Należy również zauważyć, że w refleksie $(200)_c$ (powiększenie na rysunku 2.5) można zaobserwować dodatkową anomalię z jego lewej strony. Anomalia ta wskazuje, że nie mamy do czynienia z czystą fazą romboedryczną - już w temperaturze pokojowej uwiadamia się również obecność fazy tetragonalnej (współistnienie obu faz).



Rysunek 2.4: Widma rentgenowskie badanych próbek w temperaturze pokojowej [121]



Rysunek 2.5: Widma rentgenowskie próbek S1 i S3 ceramiki NBT z wyszczególnieniem refleksów (110)_c, (111)_c i (200)_c [127]

2.4.1 Analiza rentgenowska badanego materiału po uprzednim przyłożeniu pola elektrycznego

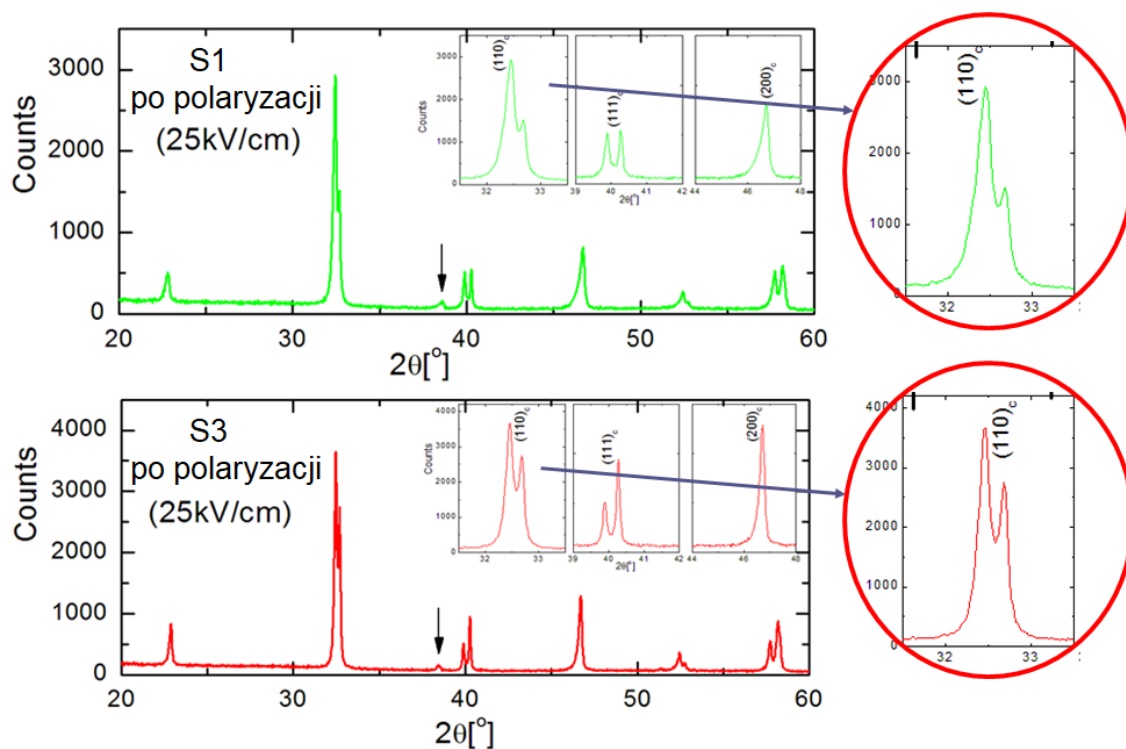
Polaryzację próbek wykonano zgodnie z opisem zamieszczonym w rozdziale 2.3 z przyłożeniem stałego pola elektrycznego o natężeniu $25kV/cm$.

Po przeprowadzonej analizie można stwierdzić, że widma dla spolaryzowanych i niespolaryzowanych próbek są do siebie podobne (rys. 2.6 i 2.7 oraz dla porównania rys. 2.4 i 2.5). Jednak dokładna analiza pokazuje, że refleksy dla próbek po polaryzacji są lepiej wykształcone („piki” są bardziej wyraźne) oraz „ostrzejsze”, niż dla próbek przed polaryzacją. W refleksie $(200)_c$ dla próbek niespolaryzowanych, z lewej jego strony widoczny jest zarys piku, który znika po spolaryzowaniu materiału. Jak wspomniano wcześniej (rozdział 2.3), ten dodatkowy pik wskazuje na istnienie obszarów tetragonalnych w sieci romboedrycznej. Zniknięcie tego piku po poddaniu próbek polaryzacji sugeruje, że pole elektryczne transformuje obszary o strukturze tetragonalnej w fazę romboedryczną (ferroelektryczną). Fakt ten ma również swoje potwierdzenie w intensywności piku dyfrakcyjnego w pobliżu 38° . Pik ten dla próbek po polaryzacji ma wyższą intensywność. Jak wspomniano wyżej, obecność tego piku jest oznaką symetrii romboedrycznej ($R3c$).

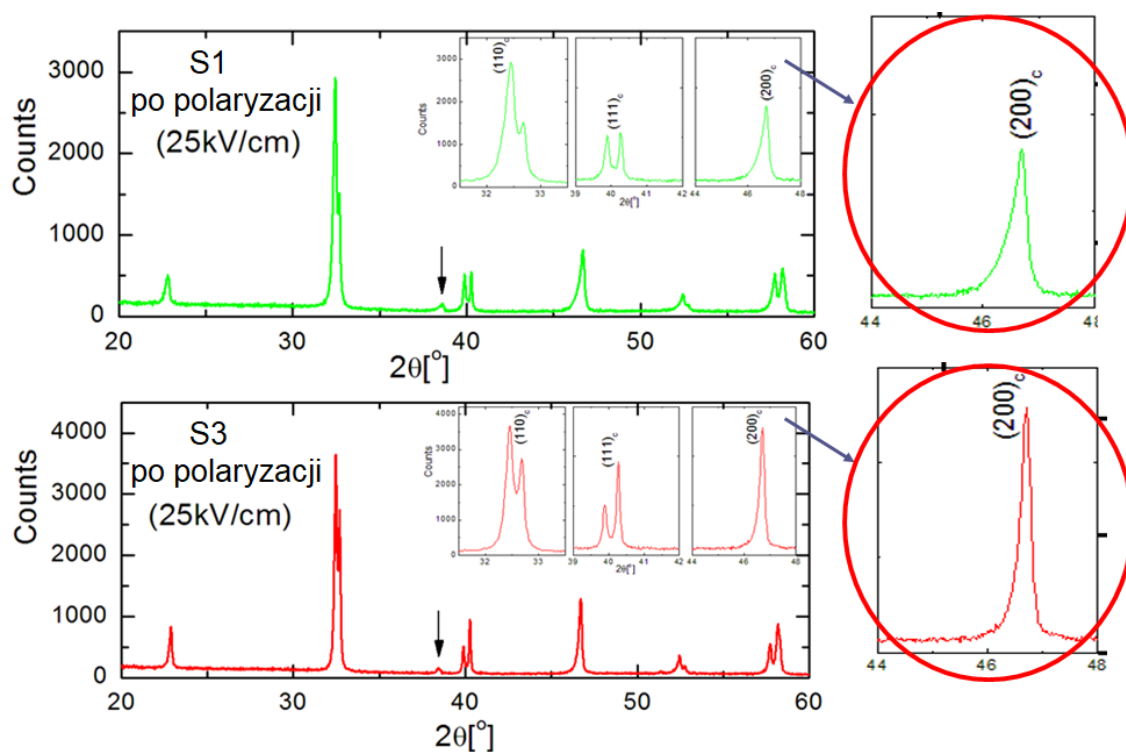
Rozdwojone piki $(110)_c$ oraz $(111)_c$ symetrii romboedrycznej ewoluują po przyłożeniu do próbek pola elektrycznego. Wskazuje to, że pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego, w próbkach zachodzą zmiany strukturalne. Można to prześledzić analizując dane z tabeli 2.3. Dla obu spolaryzowanych próbek wartość stałej sieciowej wzrasta, natomiast dystorsja sieci (związana z romboedrycznym kątem alfa) dla próbki S1 zmniejsza się, a rośnie dla próbki S3. Takie zachowanie może wskazywać, że pole elektryczne przekształca niepolarne obszary tetragonalne w ferroelektryczne obszary romboedryczne.

Tabela 2.3: Stałe sieciowe i dystorsja sieci krystalograficznej dla spolaryzowanych próbek ceramiki NBT w temperaturze pokojowej [127]

| Próbka | Stała sieciowa α_R [Å] | Dystorsja sieci $90 - \alpha_R$ [stopnie] |
|--------------------------------|----------------------------------|--|
| S1 po polaryzacji (25kV/cm) | 3,892(3) | 0,38 |
| S3 po polaryzacji (25kV/cm) | 3,892(0) | 0,39 |



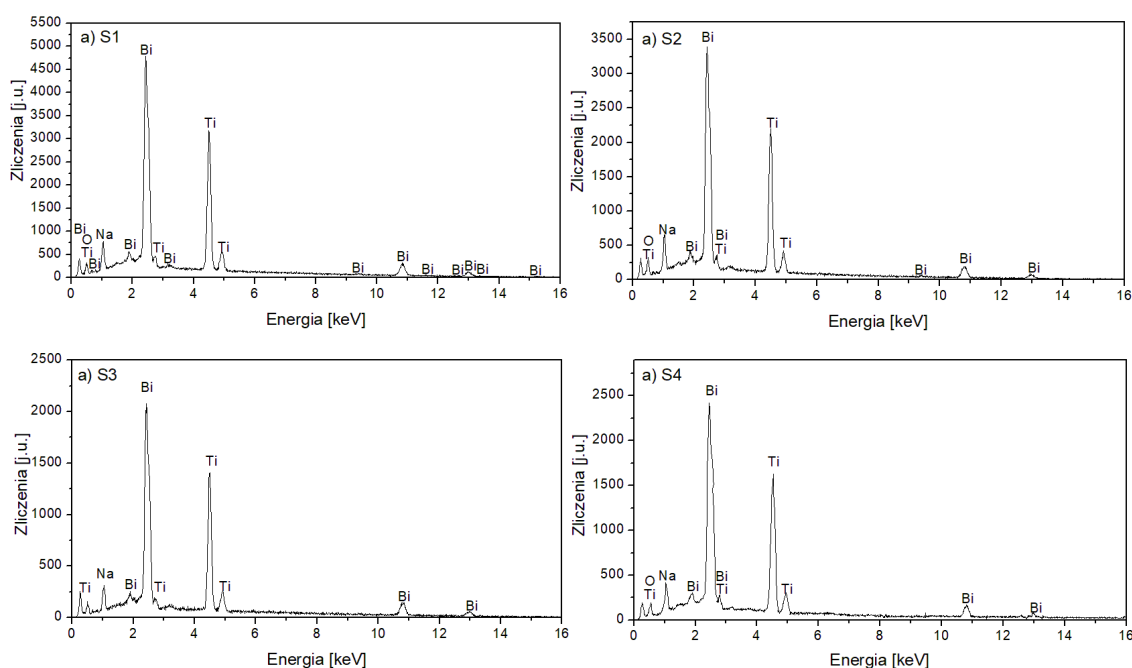
Rysunek 2.6: Widma rentgenowskie dla spolaryzowanych próbek S1 i S3 z wyszczególnieniem refleksów (110)_c, (111)_c, (200)_c [127]



Rysunek 2.7: Widma rentgenowskie dla spolaryzowanych próbek S1 i S3 z wyszczególnieniem refleksów (110)_c, (111)_c, (200)_c [127]

2.5 Analiza składu chemicznego i badań mikrostrukturalnych

Wyniki analizy jakościowej i ilościowej składu chemicznego (EDS - ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) prezentowano na rysunku 2.8 oraz w tabeli 2.4. Analiza otrzymanych próbek potwierdziła, że uzyskany skład chemiczny jest zgodny z założonym.



Rysunek 2.8: Widmo EDS tytanianu sodowo-bizmutowego NBT: a) próbka S1, b) próbka S2, c) próbka S3, d) próbka S4

Badanie mikrostruktury wykonano przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Otrzymane wyniki zaprezentowane zostały na rysunku 2.9. W celach porównawczych zdjęcia mikrostruktury każdej z próbek zostały wykonane w tej samej skali. Otrzymane zdjęcia mikrostruktury pokazują, że najmniejsze ziarna posiada próbka S4 (uzyskana w procesie prasowania na gorąco), ponadto w tym materiale widoczne są pory. Największe ziarna posiada próbka S2. Można to wytłumaczyć tym, że czas spiekania tej próbki był najdłuższy (wynosił 24 godziny).

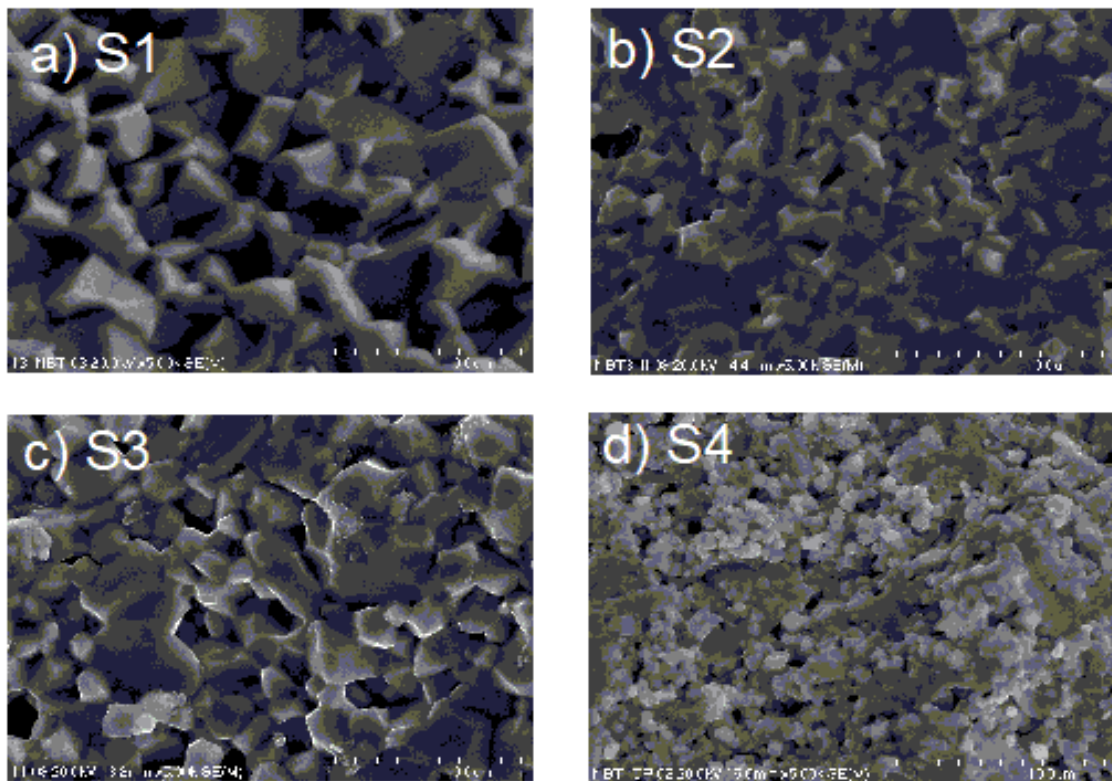
Pierwiastki (ich tlenki) Na oraz Bi podczas procesu spiekania w wysokich temperaturach zwykle mają tendencję do wyparowywania. W związku z tym w podsiel A, powstają wakansje wraz z równoważącymi je naładowanymi defektami. Wzrost wielkości ziarna dla próbki S2 wskazuje na znaczącą utratę bizmutu [123,124]. Ucieczce bizmutu towarzyszy mała liczba defektów występujących na granicach ziaren oraz duża liczba wakansji tlenowych ulokowanych na ścianach domen [124]. Wakansje tlenowe pozwalają na lepszą dyfuzję atomów podczas procesu spiekania, co ułatwia wzrost ziaren [125] - efekt widoczny w przypadku próbki S2.

Zaprezentowane w tabeli 2.5 dane pokazują, że średnia wielkość ziaren próbki S3 leży pomiędzy średnimi wielkościami ziaren próbek S1 i S2, co może wskazywać, że w przypadku tej próbki (spiekanej dwukrotnie w temperaturze 1160°C przez 1.5h)

homogenizacja materiału jest lepsza niż w przypadku pozostałych próbek. Taki tryb przygotowania próbki sprzyja również wzrostowi utraty zawartości sodu w próbce S3 [123]. To z kolei prowadzi do zwiększenia liczby niemobilnych defektów na granicach ziaren, z równoczesnym uwalnianiem wakansji tlenowych ze ścian domenowych [123].

Tabela 2.4: Analiza składu chemicznego badanych próbek ceramiki NBT

| Próbka S1 | | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------|----------------------|---------|-------------------|-------|------------------|-----------|----------|--------|
| linia pierwiastka | zliczenie netto | błąd zliczenia \pm | % wag. | błąd % wag. \pm | % at. | błąd % at. \pm | Formuła | %związku | kation |
| O K | 1746 | 76 | 22,66 S | - | 60,08 | 2,62 | - | - | - |
| Na K | 5826 | 120 | 5,33 | 0,11 | 9,84 | 0,20 | Na_2O | 7,19 | 3,929 |
| Ti K | 45953 | 375 | 22,67 | 0,18 | 20,07 | 0,16 | TiO_2 | 37,81 | 8,018 |
| Bi M | 96430 | 728 | 49,34 | 0,37 | 10,01 | 0,08 | Bi_2O_3 | 55,00 | 4,000 |
| Całkowite | | | 100 | | 100 | | | 100 | 15,947 |
| Próbka S2 | | | | | | | | | |
| linia pierwiastka | zliczenie netto | błąd zliczenia \pm | % wag. | błąd % wag. \pm | % at. | błąd % at. \pm | Formuła | %związku | kation |
| O K | 1960 | 72 | 22,49 S | - | 59,35 | 2,18 | - | - | - |
| Na K | 4883 | 107 | 6,16 | 0,13 | 11,31 | 0,25 | Na_2O | 8,30 | 4,573 |
| Ti K | 31300 | 301 | 21,96 | 0,21 | 19,36 | 0,19 | TiO_2 | 36,63 | 7,829 |
| Bi M | 68010 | 593 | 49,40 | 0,43 | 9,98 | 0,09 | Bi_2O_3 | 55,07 | 4,036 |
| Całkowite | | | 100 | | 100 | | | 100 | 15,947 |
| Próbka S3 | | | | | | | | | |
| linia pierwiastka | zliczenie netto | błąd zliczenia \pm | % wag. | błąd % wag. \pm | % at. | błąd % at. \pm | Formuła | %związku | kation |
| O K | 0 | 0 | 22,85 S | - | 60,56 | 0,00 | - | - | - |
| Na K | 2263 | 75 | 4,79 | 0,16 | 8,84 | 0,29 | Na_2O | 6,46 | 3,504 |
| Ti K | 20309 | 307 | 23,26 | 0,35 | 20,60 | 0,31 | TiO_2 | 38,8 | 8,162 |
| Bi M | 41233 | 776 | 49,10 | 1,1 | 9,21 | 0,29 | Bi_2O_3 | 54,74 | 3,964 |
| Całkowite | | | 100 | | 100 | | | 100 | 15,629 |
| Próbka S4 | | | | | | | | | |
| linia pierwiastka | zliczenie netto | błąd zliczenia \pm | % wag. | błąd % wag. \pm | % at. | błąd % at. \pm | Formuła | %związku | kation |
| O K | 1293 | 59 | 22,58 S | - | 60,24 | 2,75 | - | - | - |
| Na K | 2888 | 86 | 5,10 | 0,15 | 9,48 | 0,28 | Na_2O | 6,88 | 3,775 |
| Ti K | 23537 | 258 | 22,59 | 0,25 | 20,13 | 0,22 | TiO_2 | 37,67 | 8,020 |
| Bi M | 50096 | 499 | 49,74 | 0,50 | 10,16 | 0,10 | Bi_2O_3 | 55,45 | 4,048 |
| Całkowite | | | 100 | | 100 | | | 100 | 15,843 |



Rysunek 2.9: Obraz mikrostruktury próbek wykonany skaningowym mikroskopem elektronowym: a) próbka S1, b) próbka S2, c) próbka S3, d) próbka S4 [121]

Tabela 2.5: Średnie wielkości ziaren dla badanych próbek ceramiki NBT

| Próbka | Średnia wielkość ziarna [μm] |
|--------|--|
| S1 | 1,5 |
| S2 | 2 |
| S3 | 1,7 |
| S4 | 0,6 |

2.6 Wyniki badań spektroskopii ramanowskiej

Pomiar widm Ramana badanych próbek została wykonana przy pomocy aparatury Bio-Rad FTS6000 z systemem laserowym ND-Yag o mocy 200mW, z wiązką wzbudzającą o długości 1064nm. Widma były rejestrowane z rozdzielczością 4cm^{-1} [121].

Widma Ramana wykonano w temperaturze pokojowej, pokazane są na rysunku 2.10a. W badanych widmach można wyróżnić cztery charakterystyczne zakresy częstotliwości [121]:

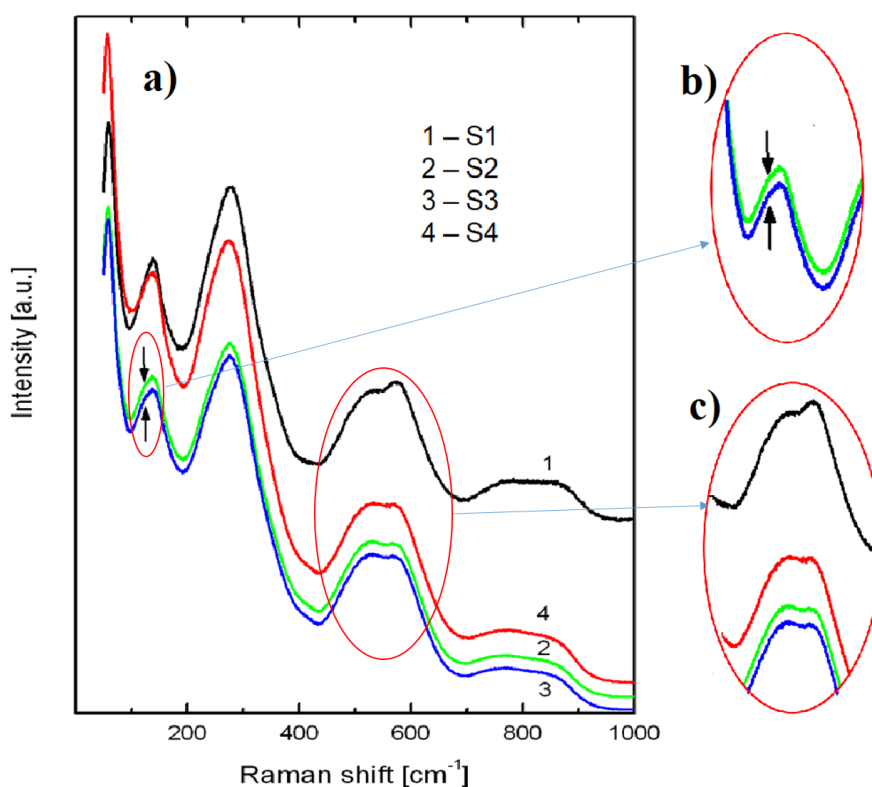
I $100 - 200\text{cm}^{-1}$ - jest to zakres związany z drganiami Na-O,

II $200 - 400\text{cm}^{-1}$ - zakres częstotliwości zdominowany przez drgania Ti-O,

oraz wysokoczęstotliwościowe zakresy, w których dominują głównie drgania wywołane przemieszczaniem się tlenu oraz obecnością wakansji tlenowych [126]:

III $400 - 650\text{cm}^{-1}$,

IV $650 - 800\text{cm}^{-1}$,



Rysunek 2.10: Widma ramanowskie NBT: a) dla próbek S1, S2, S3 i S4 [121], b) pasmo 138cm^{-1} dla próbek S2 i S3, c) pasmo w zakresie wysokich częstotliwości dla wszystkich badanych próbek

Analogicznie jak w przypadku widm rentgenowskich, spektra Ramana badanych próbek mają podobny charakter. Jednak analiza pozwala na stwierdzenie, że spektra te nieznacznie ewoluują od próbki do próbki. Dla badanych próbek zaobserwowano poszczególne różnice:

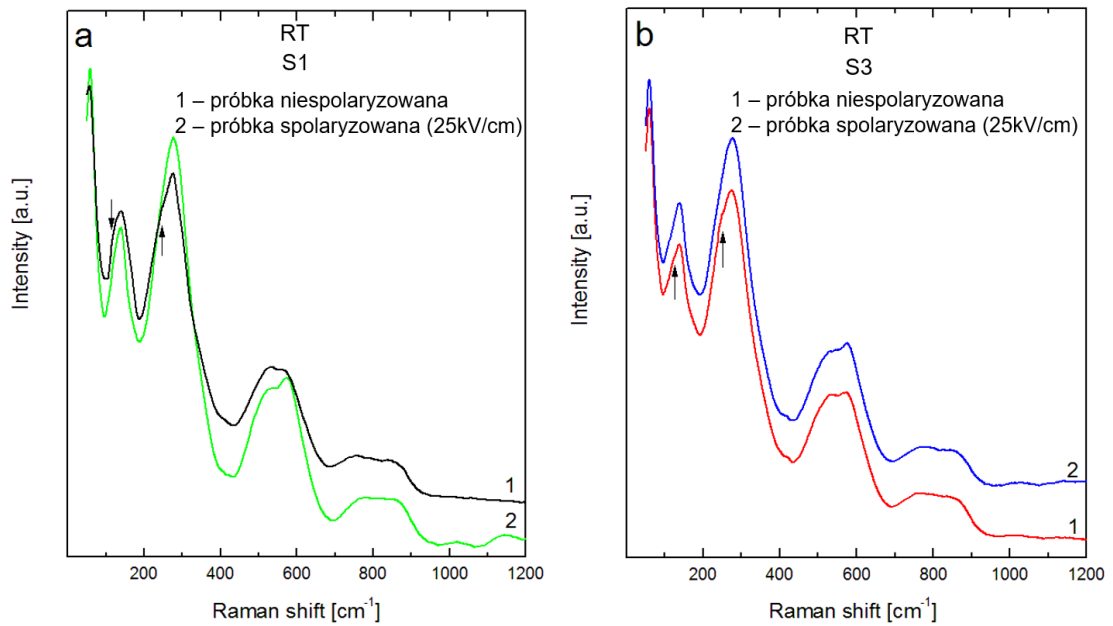
1. dla próbek S2 i S3 można zauważyć niewielką anomalię po lewej stronie pasma 138cm^{-1} (rysunek 2.10b). Może to być związane z utratą sodu i bizmutu z jednoczesnym zrównoważeniem tego procesu poprzez naładowane defekty, typu dziury i wakansje tlenowe, powstające podczas długotrwałego procesu spiekania tych próbek. To powoduje zaburzenia drgań Na-O oraz Bi-O w lokalnej strukturze materiału [121];
2. anomalia po lewej stronie pasma 275cm^{-1} oraz jego asymetryczność może wskazywać na występowanie fazy tetragonalnej w strukturze romboedrycznej, co jest zgodne z wynikami badań rentgenowskich;
3. widma ramanowskie (piki) w zakresie wysokich częstotliwości dla próbek S2, S3 i S4 są bardziej rozmyte niż w przypadku próbki referencyjnej S1 (rysunek 2.10c). Zachowanie takie może być związane z wpływem zmian zachodzących w podsieci A na drgania atomu tlenu (głównie z tworzeniem się wakansji tlenowych) [126]. Ponadto, zmiany te mogą być wynikiem modyfikacji stałej sieciowej. Warto zwrócić uwagę na fakt, że wysokoczęstotliwościowe mody mogą być czułe na zmianę symetrii sieci [126].

2.6.1 Wyniki badań spektroskopii ramanowskiej po uprzednim przyłożeniu pola elektrycznego

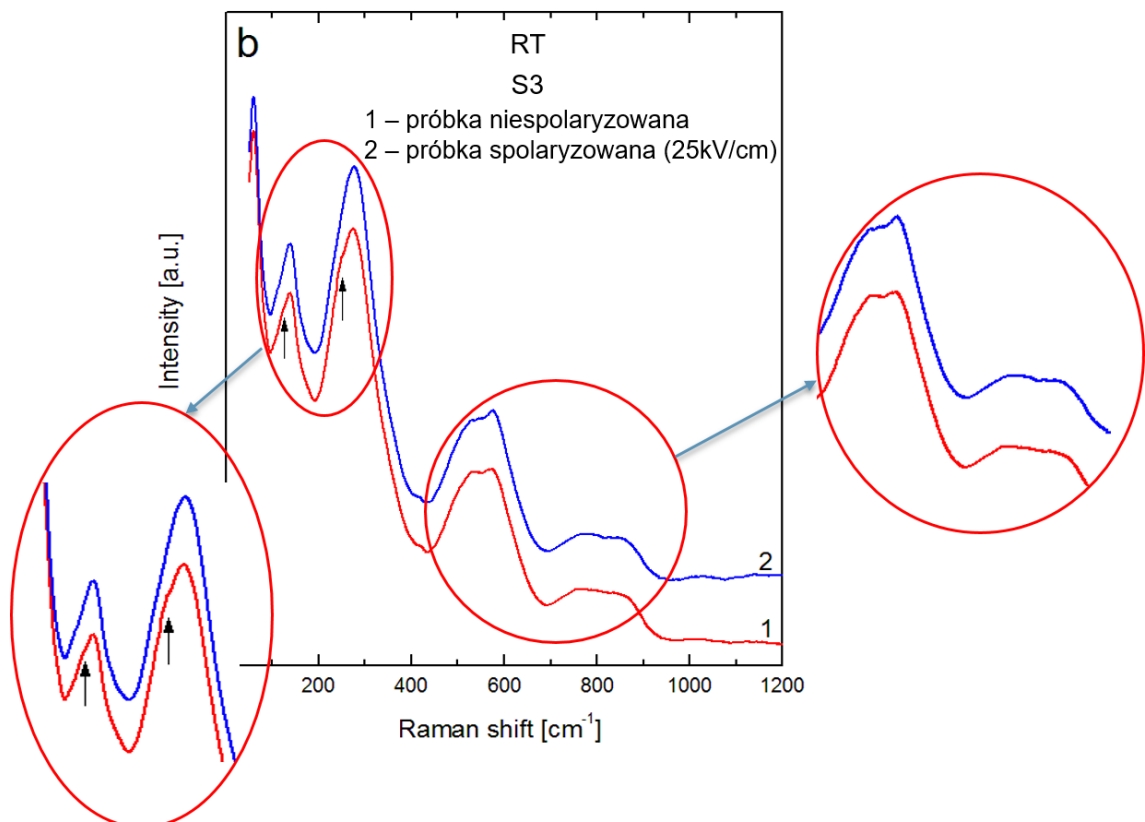
Polaryzację próbek wykonano zgodnie z opisem zamieszczonym w rozdziale 2.3 z przyłożeniem stałego pola elektrycznego o natężeniu 25kV/cm .

Na rysunku 2.11 przedstawiono otrzymane Ramana w temperaturze pokojowej dla spolaryzowanych i niespolaryzowanych próbek ceramiki NBT. Widma ramanowskie dla próbek spolaryzowanych i niespolaryzowanych są do siebie podobne. Stąd wniosek, że przyłożenie pola elektrycznego do materiału nie ma znaczącego wpływu na strukturę krystaliczną. Jednak dokładna analiza widm wskazuje na pewne różnice.

Próbki spolaryzowane mają „ostrzejsze” i bardziej symetryczne pasma 138cm^{-1} i 275cm^{-1} niż próbki niespolaryzowane (rysunek 2.12 dla próbki S3). Wskazuje to na wyższy stopień uporządkowania domen po polaryzacji. Dodatkowo, po przyłożeniu pola elektrycznego, anomalia z lewej strony pasma 275cm^{-1} znika. Zgodnie z [131], pasmo 275cm^{-1} dla NBT wraz ze wzrostem temperatury (lub zawartości BaTiO_3) rozmywa się a następnie dzieli na dwa osobne pasma. Efekt ten jest oznaką pojawienia się w materiale obszarów symetrii tetragonalnej [127, 131] co jest zgodne z wynikami badań rentgenowskich. W tym kontekście, zanik anomalii z lewej strony modu 275cm^{-1} , może sugerować zmniejszenie objętości/zawartości fazy tetragonalnej na korzyść fazy romboedrycznej. Ponadto, kształt pasm ramanowskich w zakresie wysokich częstotliwości ulega zmianie po przyłożeniu pola elektrycznego. Obserwowana zmiana ma związek z uporządkowaniem domen oraz transformacją obszarów fazy tetragonalnej w fazę romboedryczną [127].



Rysunek 2.11: Widma ramanowskie próbek NBT w temperaturze pokojowej: a) dla próbki S1 spolaryzowanej i niespolaryzowanej, b) dla próbki S3 spolaryzowanej i niespolaryzowanej [127]



Rysunek 2.12: Widma Ramana próbki S3 w temperaturze pokojowej z uwzględnieniem zmiany kształtu modów nisko-częstotliwościowych (z lewej strony) oraz wysoko-częstotliwościowych (z prawej strony)

2.7 Wyniki badań dielektrycznych

Do badań dielektrycznych przygotowane były próbki o wymiarach ok. 2×3 mm i grubości ok. 0,3mm. Powierzchnie próbek z obu stron zostały wyszlifowane, pokryte srebrną pastą i przymocowane do nich zostały srebrne druciki. Badania przenikalności elektrycznej (ε) i stratności dielektrycznej ($\tan\delta$) zostały przeprowadzone przy pomocy mostka GW 821 LCR. Próbki zostały przebadane w zakresie częstotliwości 0,1kHz - 1MHz w procesie grzania i chłodzenia od temperatury pokojowej do 600°C . Zastosowano stałe pole elektryczne o natężeniu $20\text{V}/\text{cm}$. Dane pomiarowe zbierane były co $0,1^{\circ}\text{C}$, a prędkość zmiany temperatury wynosiła $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ [121].

Rysunek 2.13 prezentuje zależność przenikalności elektrycznej i stratności dielektrycznej od temperatury/częstotliwości dla wszystkich badanych próbek. Analiza tego rysunku wskazuje, że warunki technologiczne otrzymywania próbek mają duży wpływ na właściwości dielektryczne. Na wykresie przenikalności elektrycznej dla wszystkich badanych próbek widoczne są dwie anomalie. Jak widzimy w przypadku próbki S3 wartości zarówno przenikalności elektrycznej jak i stratności dielektrycznej są najwyższe. Przy niskich częstotliwościach, w zakresie wysokich temperatur, można zaobserwować stosunkowo wysoką wartość stratności dielektrycznej oraz wysoką wartość przenikalności elektrycznej, zwłaszcza dla próbek S2 i S4, co wskazuje na wzrost przewodnictwa elektrycznego [121].

W celu dokładniejszej analizy otrzymanych danych, na rysunku 2.14a zaprezentowano zależność przenikalności elektrycznej ε w funkcji temperatury (T) tylko w procesie grzania, przy częstotliwości 10kHz. W przypadku krzywych $\varepsilon(T)$ dla próbek S1, S2 i S4 możemy wyróżnić dwie anomalie:

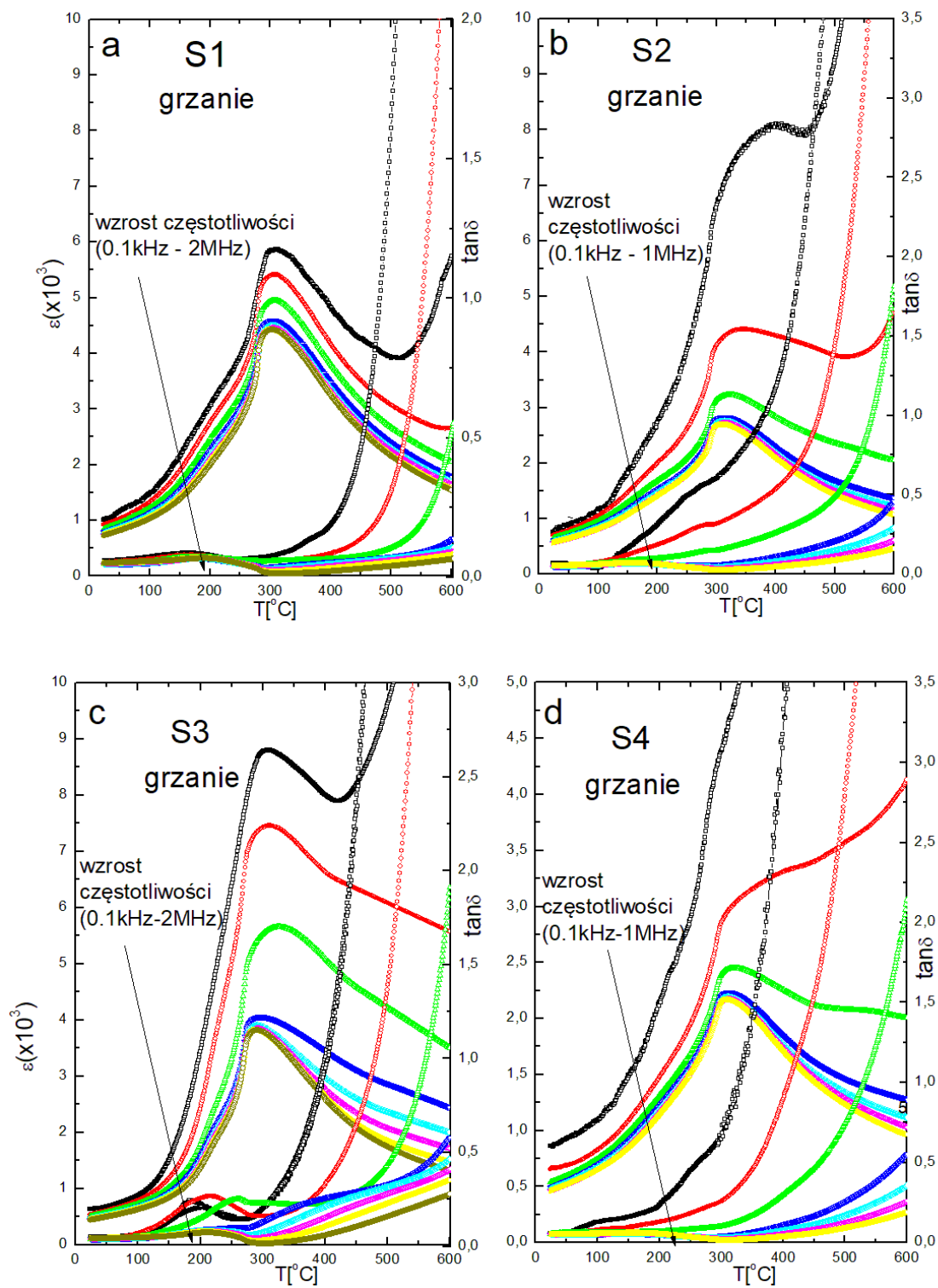
- 1) pierwszą w okolicy 200°C - związana z temperaturą depolaryzacji (T_d), w której zanika uporządkowanie długozasięgowe (faza ferroelektryczna),
- 2) drugą w okolicy 320°C , gdzie występuje maksimum przenikalności elektrycznej (T_m , dla próbek S1, S2 i S4 wynosi 318°C , dla próbki S3 - 300°C).

Jednakże, dla próbki S3 pierwsza anomalia nie jest wyraźnie widoczna, gdyż jest „przykryta” szybkim wzrostem przenikalności elektrycznej [121].

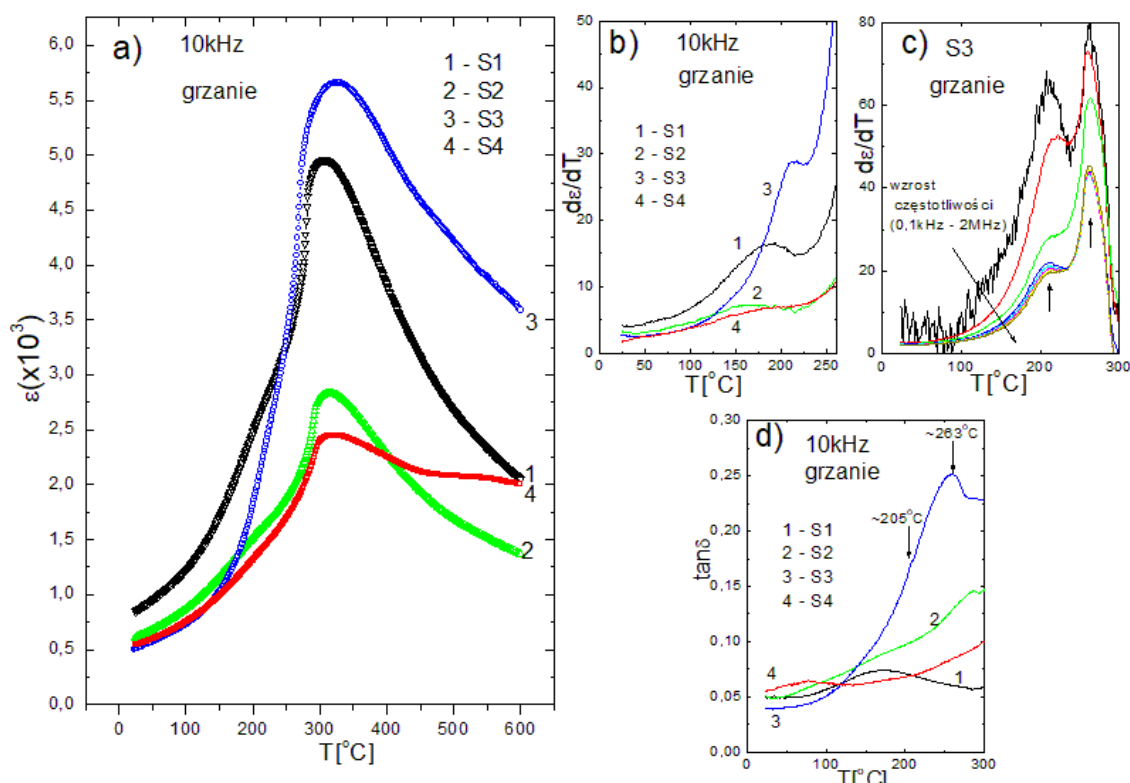
Aby lepiej prześledzić charakter zmiany tej anomalii, zostały wyznaczone pochodne $d\varepsilon/dT$ dla częstotliwości 10kHz (rysunek 2.14 b). Wyznaczenie pochodnych pozwoliło stwierdzić, że anomalia ta występuje dla wszystkich czterech próbek, przy czym dla próbki S3 występuje ona przy wyższej temperaturze, niż dla pozostałych próbek. Rysunek 2.14c prezentuje natomiast pochodną przenikalności elektrycznej dla próbki S3 dla badanych częstotliwości. Widać wyraźnie, że dla tej próbki występują dwie anomalie, które zależą do częstotliwości [121]. Również stratność dielektryczna tej próbki wykazuje dwie anomalie (rys. 2.14d).

Histeresa temperaturowa widoczna na rysunku 2.15 wskazuje na przemianę fazową pierwszego rodzaju. Jest ona widoczna poniżej T_m , w zakresie temperatur, w którym występuje współistnienie fazy romboedrycznej i tetragonalnej, wskazując na metastabilność materiału w tym zakresie temperatur.

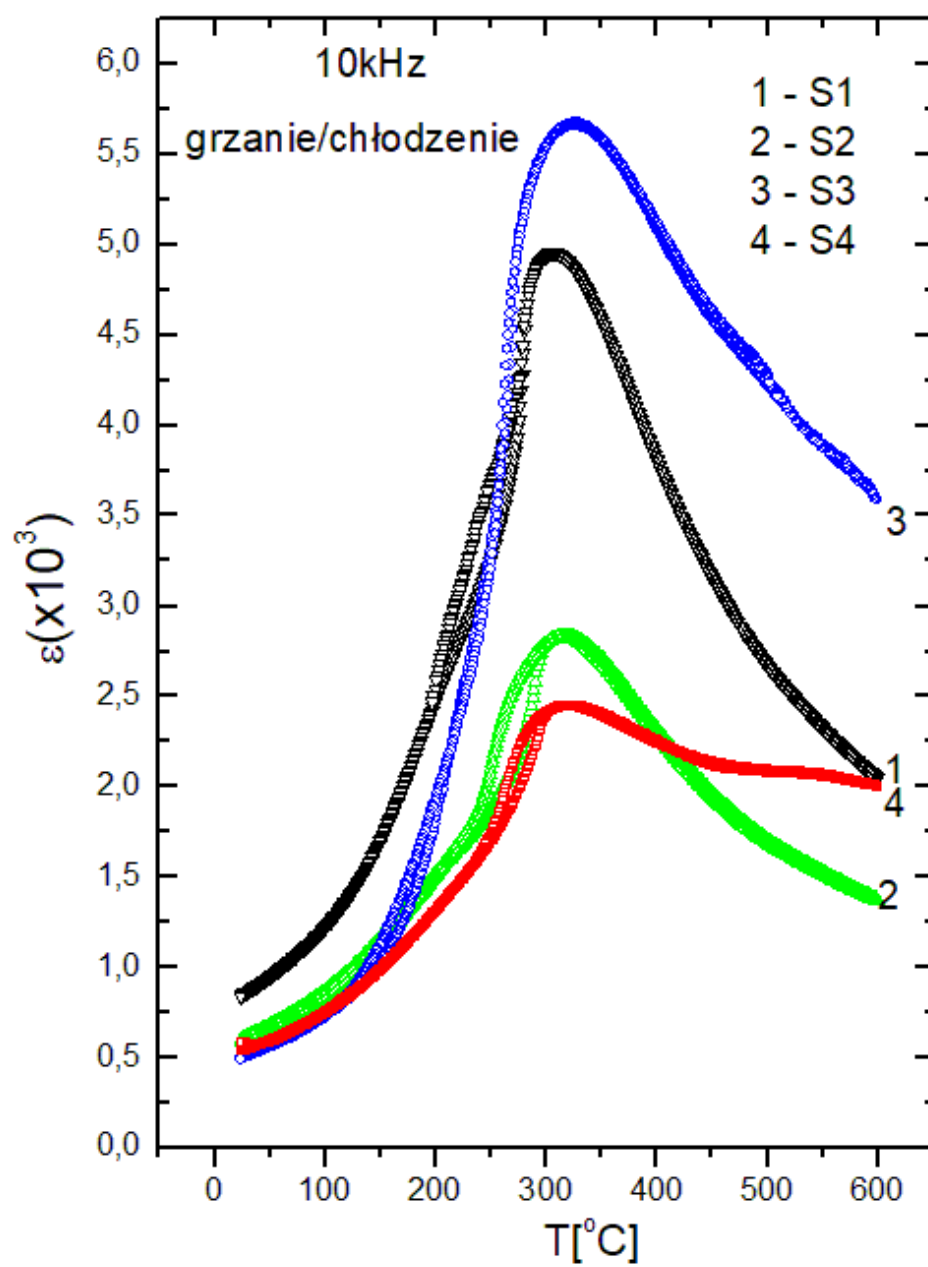
Histeresa temperaturowa dla próbki S3 jest bardzo słabo widoczna (rys. 2.16a - powiększenie) i dodatkowo występuje ona zdecydowanie niżej, niż w przypadku próbki S1 (rys. 2.16b). Histeresa ta występuje w najniższym zakresie temperatur ze wszystkich badanych próbek (rys. 2.15).



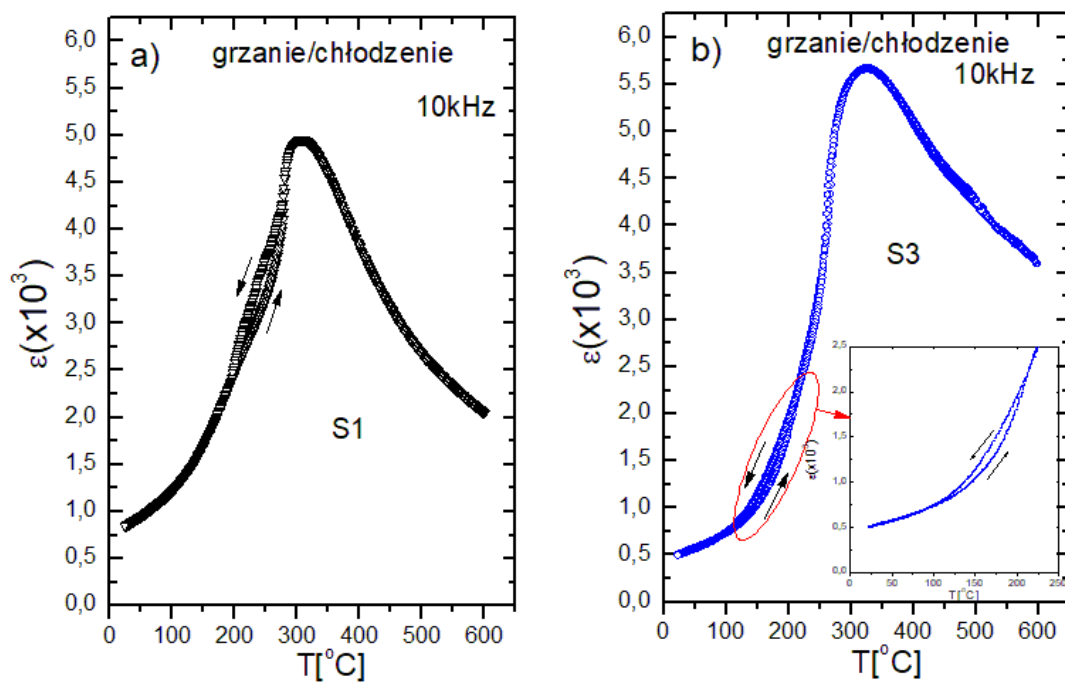
Rysunek 2.13: Zależność przenikalności elektrycznej ϵ i stratności dielektrycznej $\tan\delta$ od temperatury/częstotliwości dla badanych próbek ceramiki NBT: a) S1, b) S2, c) S3, d) S4 [121, 127]



Rysunek 2.14: a) Zależność przenikalności elektrycznej ϵ od temperatury dla próbek ceramiki NBT w procesie grzania dla częstotliwości 10kHz; b) pochodna przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury dla częstotliwości 10kHz w procesie grzania w zakresie do 250°C; c) pochodna przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury/częstotliwości dla próbki S3 w procesie grzania w zakresie do 300°C [121]; d) zależność $\tan \delta(T)$ dla badanych próbek w procesie grzania dla częstotliwości 10kHz



Rysunek 2.15: Względna przenikalność elektryczna w funkcji temperatury w procesie grzania/chłodzenia dla badanych próbek przy częstotliwości pola pomiarowego 10kHz



Rysunek 2.16: Względna przenikalność elektryczna $\epsilon(T)$ w procesie grzania/chłodzenia dla próbki a) S1 i b) S3 (wstawka: histereza temperaturowa dla próbki S3)

2.7.1 Wyniki badań dielektrycznych dla próbek spolaryzowanych

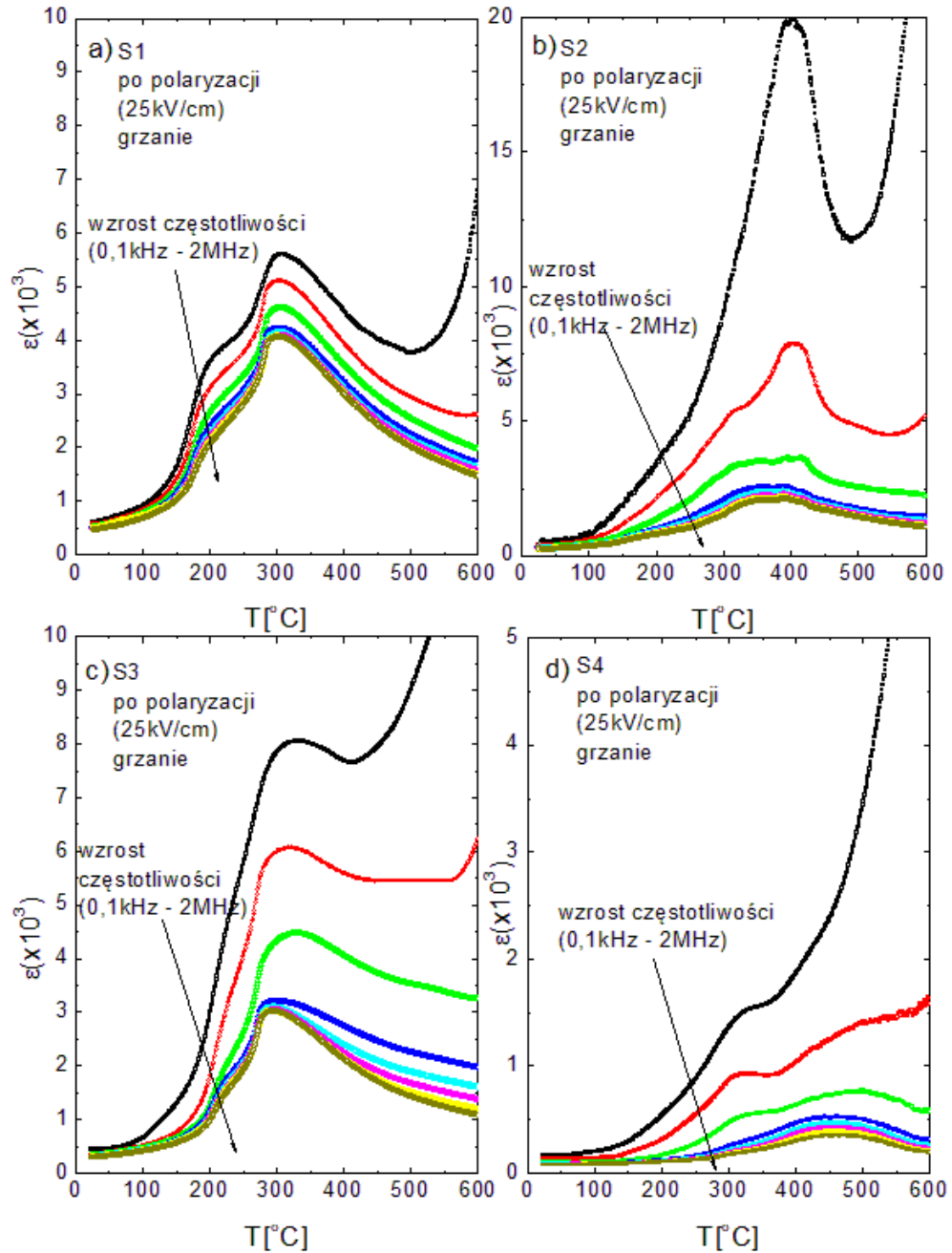
Celem pogłębienia wiedzy o właściwościach dielektrycznych otrzymanych tworzyw ceramicznych, przeprowadzono badanie właściwości dielektrycznych tych materiałów, po uprzednim ich spolaryzowaniu. Polaryzację próbek wykonano zgodnie z opisem zamieszczonym w rozdziale 2.3. Badania dielektryczne przeprowadzone zostały w zakresie częstotliwości pola pomiarowego od 100Hz do 2MHz . Dane pomiarowe zbierano z krokiem $0,1^\circ$ w procesie grzania i chłodzenia. Temperatura zmieniała się w czasie pomiaru z szybkością $100^\circ\text{C}/\text{h}$.

Zależność przenikalności elektrycznej ε oraz kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ od temperatury dla tak spolaryzowanych próbek przedstawiona jest na rysunkach 2.17 i 2.18. Widać wyraźną zmianę wartości $\varepsilon(T)$ oraz $\tan\delta(T)$ dla próbek spolaryzowanych w porównaniu z próbkami przed polaryzacją (rysunek 2.13 dla porównania). Dla próbek spolaryzowanych, wartości przenikalności elektrycznej poniżej temperatury depolaryzacji są mniejsze (wyraźnie to widać dla próbki S3). Pole elektryczne poprawia uporządkowanie domen, redukuje efekty relaksacji oraz dyspersję dielektryczną w wyniku wzrostu domen ferroelektrycznych oraz transformacji obszarów niepolarnych w polarną fazę romboedryczną [127]. Dla obu spolaryzowanych próbek widoczne są wyraźne anomalie na wykresach $\varepsilon(T)$ oraz $\tan\delta(T)$ (rysunek 2.18) w temperaturze depolaryzacji w zakresie $170 - 220^\circ\text{C}$. Powyżej tej temperatury, znika długozasięgowe uporządkowanie ferroelektryczne, a dyspersja dielektryczna znacząco wzrasta [127].

Z kolei dla próbek niespolaryzowanych, na wykresach $\varepsilon(T)$ oraz $\tan\delta(T)$, zależna od częstotliwości anomalia przenikalności elektrycznej oraz maksimum kąta strat są widoczne w pobliżu temperatur 200°C i 220°C (dla $\varepsilon(T)$) oraz 180°C i 190°C (dla $\tan\delta(T)$) odpowiednio dla próbek S1 i S3. Po polaryzacji wartości $\tan\delta$ zmniejszają się dla obu próbek. Dla niskich częstotliwości ($0,1 - 10\text{kHz}$) obserwowany jest znaczny wzrost stratności dielektrycznej powyżej 380°C dla próbki S1 i powyżej 320°C dla próbki S3, a w przypadku próbek S2 i S4 znaczny wzrost stratności dielektrycznej przy niskich częstotliwościach zaczyna się już od ok. 250°C (2.18). Efekt ten związany jest ze wzrostem przewodnictwa elektrycznego, i w konsekwencji ze zjawiskiem kondensatora dwu-warstwowego (ang. *two-layer capacitor phenomenon*, *TLC*) [132, 133]. Efekt TLC dla próbki S3 (która ma wyższe przewodnictwo elektryczne) rozpoczyna się w temperaturach niższych, niż w przypadku próbki S1 (o mniejszej przewodności). Ważne, iż temperatura depolaryzacji T_d , odpowiadająca maksimum zależności stratności dielektrycznej $\tan\delta(T)$ i $d\varepsilon/dT(T)$ dla próbki S3 jest o ok. 35°C wyższa niż dla próbki S1 (rys. 2.19). Dla spolaryzowanej próbki S3, T_d przesuwana się nieznacznie w stronę wyższych temperatur, co sugeruje szerszą stabilność termiczną dla długozasięgowego stanu ferroelektrycznego (rys. 2.19). Znaczący spadek dyspersji dielektrycznej dla próbek spolaryzowanych (rys. 2.20) również wskazuje na długozasięgowe uporządkowanie ferroelektryczne. Można zatem stwierdzić, że w tym stanie, z powodu wyższego stopnia uporządkowania domenowego materiał ma zbyt mało energii, by pokonać fluktuacje termiczne. Wpływ spolaryzowania nie jest zauważalny powyżej temperatury depolaryzacji.

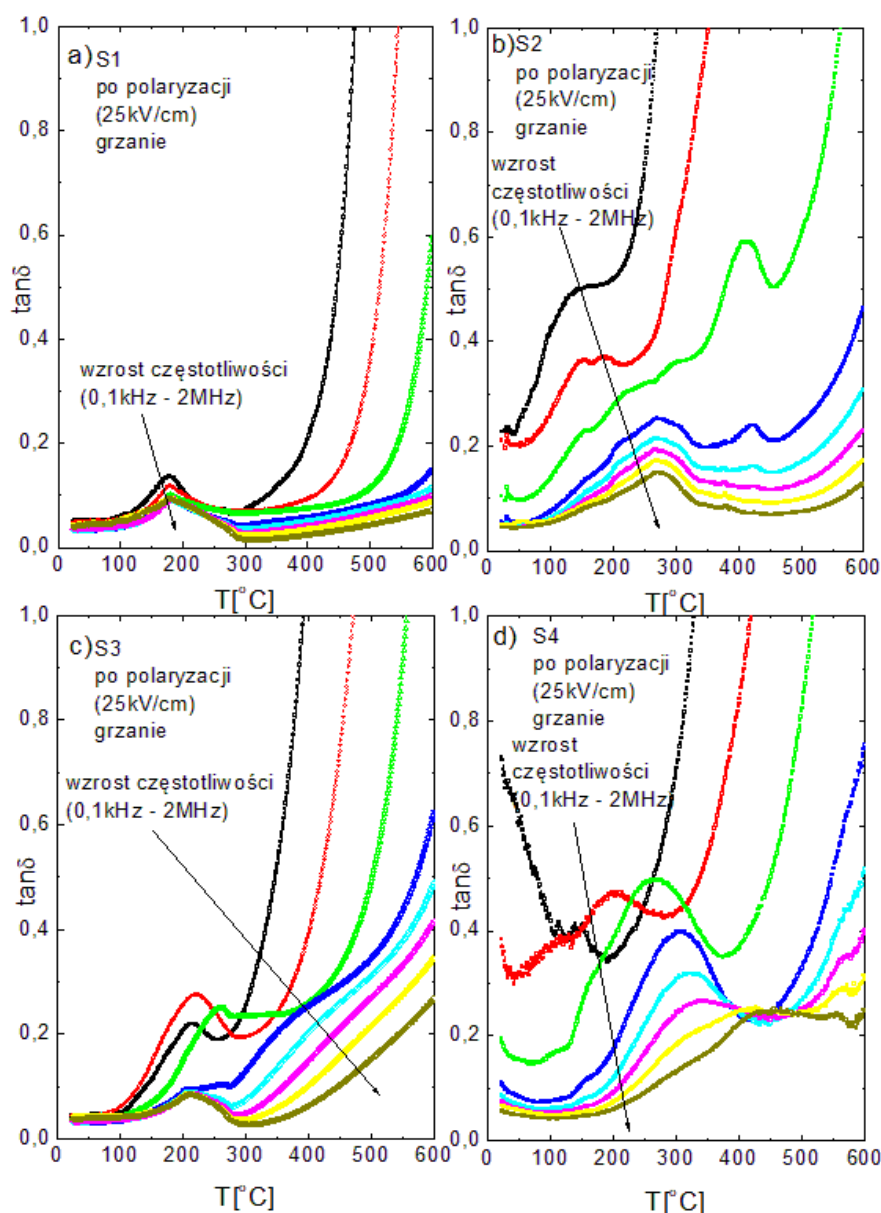
Przy dalszym grzaniu, począwszy od temperatury ok. 280°C przenikalność elektryczna znacząco wzrasta (rys. 2.21). Ten skok ε może być związany ze strukturalną przemianą fazową, pomiędzy fazą romboedryczną (lub rombowa [134]) a tetragonal-

ną. W tym zakresie temperatur również dynamika obszarów polarnych zmienia się z nieergodycznej w ergodyczną [127]. Jak wspomniano wcześniej, w *NBT*, maksimum ε w T_m nie jest związane z przemianą ze stanu ferroelektrycznego do stanu paraelektrycznego. Maksimum to wynika natomiast z dynamicznego efektu zachodzącego podczas procesu relaksacji, który może być wynikiem elektromechanicznej interakcji między obszarami polarnymi i niepolarną matrycą [135].

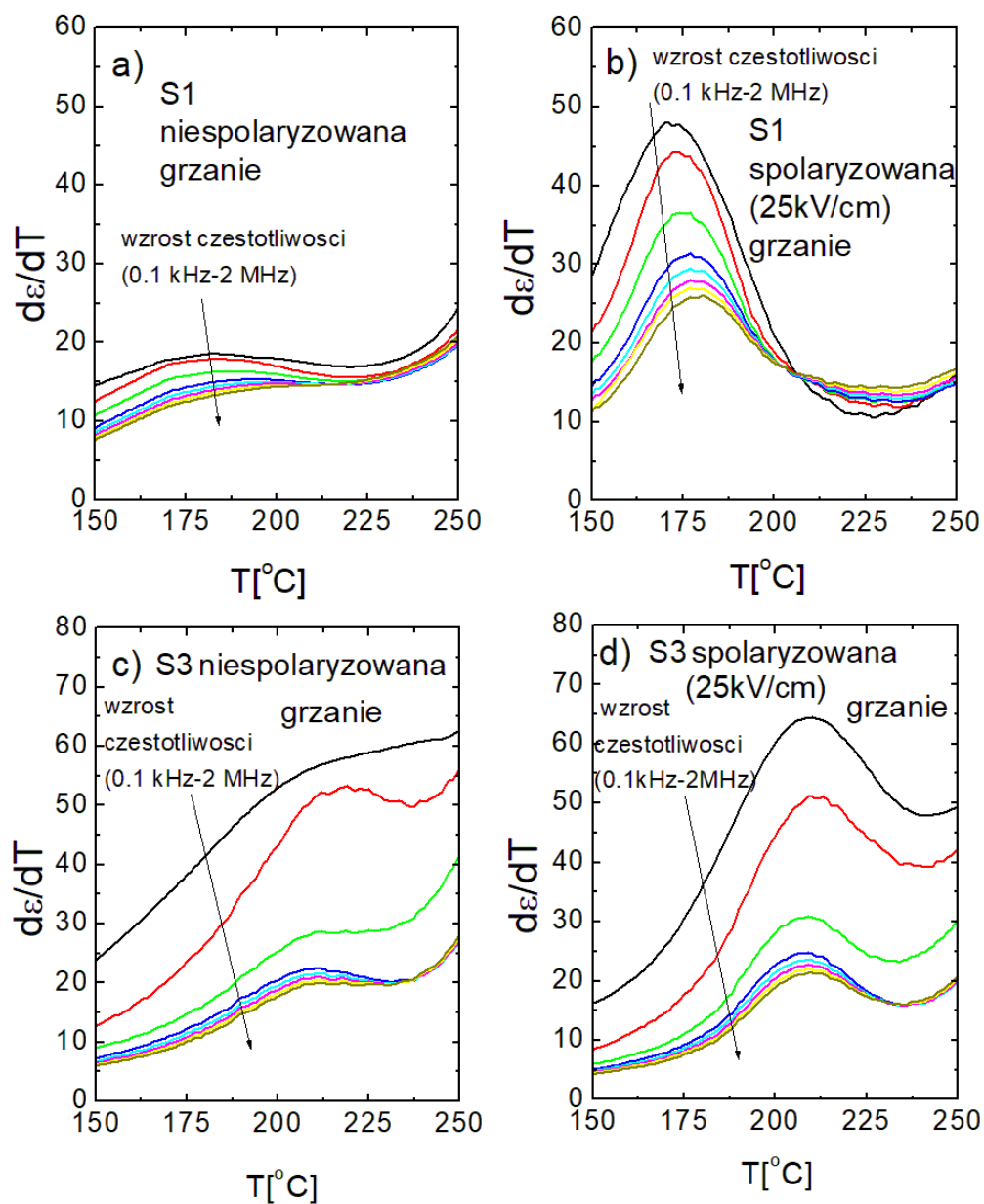


Rysunek 2.17: Zależność przenikalności elektrycznej ε od temperatury/częstotliwości dla spolaryzowanych próbek: a) dla próbki S1 [127], b) dla próbki S2, c) dla próbki S3 [127], d) dla próbki S4

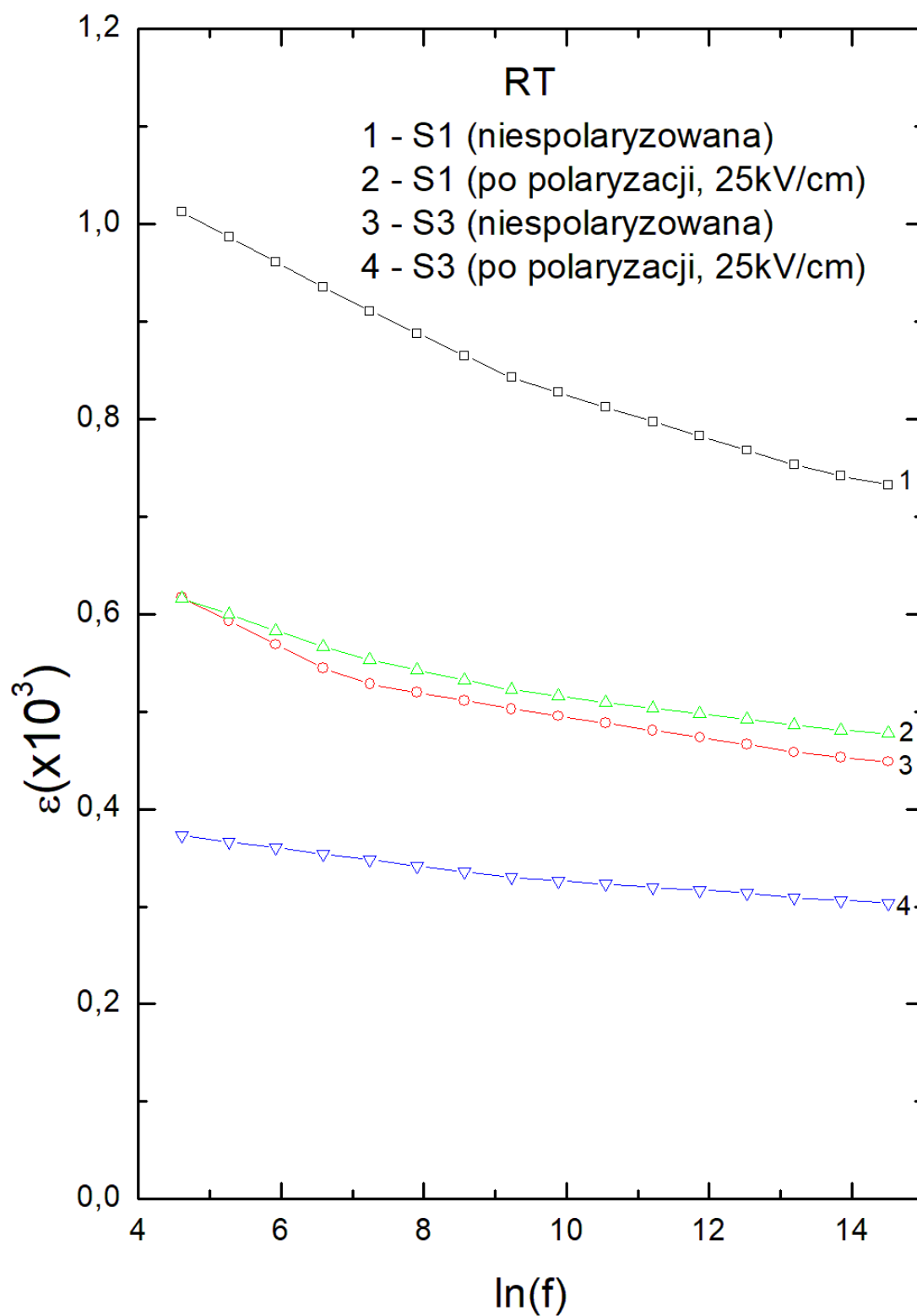
Stan spolaryzowany wymaga mniejszej termicznej energii aktywacji do przemiany pomiędzy stanem uporządkowanym i nieuporządkowanym. Może to być zatem przyczyną przesunięcia temperatury T_m w stronę temperatur niższych. Natomiast w przypadku próbki S3, T_d przesuwa się w stronę temperatur wyższych, a T_m wydaje się nie zmieniać swojej pozycji. Efekt ten może być spowodowany tym, że w wyniku przyłożonego pola elektrycznego, w materiale dochodzi do pewnego rodzaju rywalizacji pomiędzy uporządkowaniem domen a przekształceniem obszarów tetragonalnych w fazę romboedryczną [127]. Obserwowany wpływ działania pola elektrycznego na właściwości dielektryczne NBT jest podobny do opisanego w [136, 137].



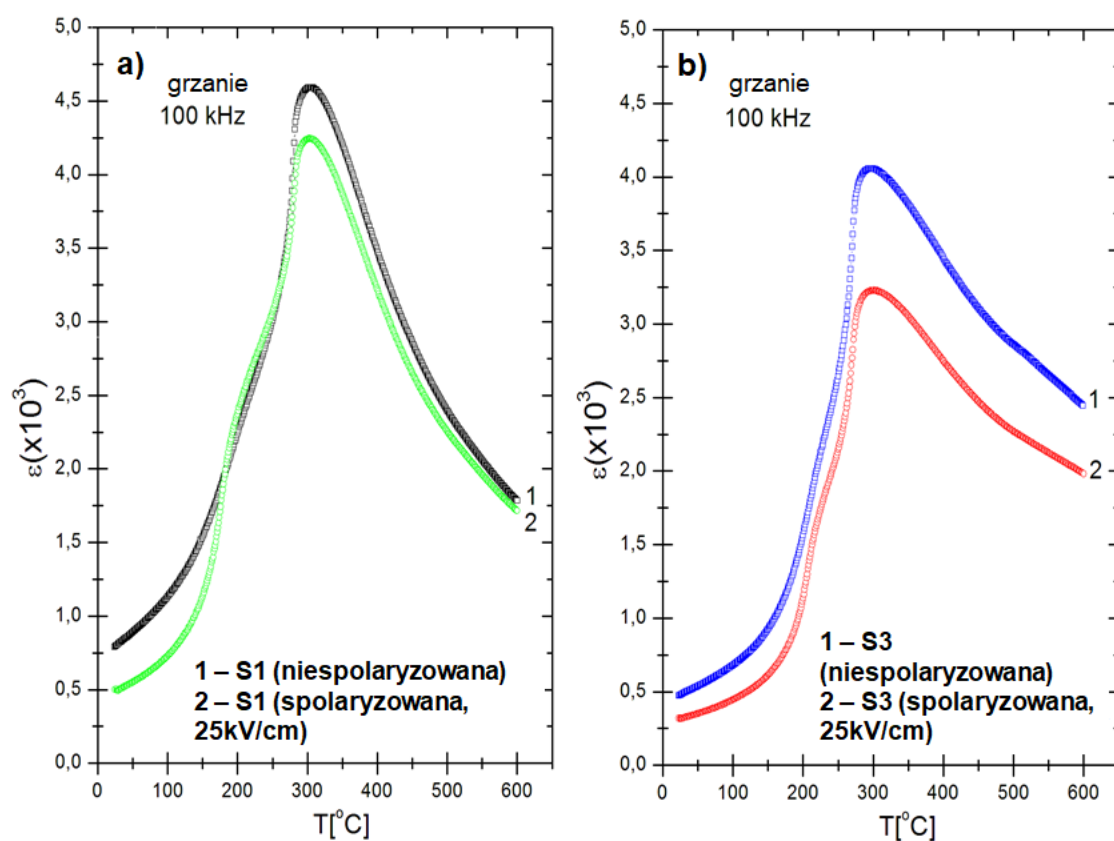
Rysunek 2.18: Zależność stratności dielektrycznej $\tan\delta$ od temperatury/częstotliwości dla spolaryzowanych próbek: a) dla próbki S1 [127], b) dla próbki S2, c) dla próbki S3 [127], d) dla próbki S4



Rysunek 2.19: Krzywe zależności $(d\varepsilon/dT) - T$ dla zakresu niskotemperaturowego: a) dla niespolaryzowanej próbki S1, b) dla spolaryzowanej próbki S1, c) dla niespolaryzowanej próbki S3, d) dla spolaryzowanej próbki S3 [127]



Rysunek 2.20: Zależność przenikalności elektrycznej od częstotliwości dla niespolaryzowanych i spolaryzowanych próbek S1 i S3 ceramiki NBT w temperaturze pokojowej [127]



Rysunek 2.21: Zależność przenikalności elektrycznej ε od temperatury w procesie grzania przy 100kHz dla próbek ceramiki NBT: a) dla próbki S1 - niespolaryzowanej i spolaryzowanej, b) S3 - niespolaryzowanej i spolaryzowanej

2.8 Wyniki badań przewodnictwa stało- i zmiennoprądowego

Badania przewodnictwa stałoprądowego σ_{dc} oraz zmiennoprądowego σ_{ac} zostały przeprowadzone przy pomocy mostka GW 821 LCR. Próbki, przygotowane w ten sam sposób jak do badań dielektrycznych, zostały przebadane w zakresie częstotliwości 0,1kHz - 2MHz w procesie grzania od temperatury pokojowej do 600°C oraz w procesie chłodzenia. Wartość przyłożonego napięcia wynosiła 1V. Dane pomiarowe zbierane były co 0,1°C z prędkością grzania wynoszącą 100°C/h.

Wartość przewodnictwa stałoprądowego dla badanych próbek w temperaturze pokojowej zawarta została w tabeli 2.6.

Tabela 2.6: Przewodnictwo badanych próbek ceramiki NBT

| Próbka | Przewodnictwo [$\Omega^{-1}cm^{-1}$] |
|--------|--|
| S1 | $3,8 \times 10^{-13}$ |
| S2 | $5,4 \times 10^{-12}$ |
| S3 | $5,1 \times 10^{-13}$ |
| S4 | $6,4 \times 10^{-12}$ |

Rysunek 2.22 przedstawia wykresy $\ln\sigma$ w funkcji $\frac{1000}{T}$ dla różnych częstotliwości, w tym przewodnictwa stałoprądowego. W mierzonym zakresie temperatur, przewodnictwo wykazuje zachowanie półprzewodnikowe. Widoczne są anomalie w okolicy T_d i T_m . Jak można zauważyć z tego rysunku, wraz ze wzrostem temperatury rośnie przewodnictwo zmiennoprądowe σ_{ac} . Zachowanie to może być spowodowane wzrostem koncentracji swobodnych nośników ładunku i (lub) wzrostem ich ruchliwości. Działanie pola elektrycznego na nośniki ładunku przy niskich częstotliwościach trwa przez długi okres czasu, co sprzyja powstawaniu stanów zlokalizowanych tych ładunków, eliminując je z procesu transportu, a to z kolei skutkuje niższą przewodnością elektryczną w tym zakresie częstotliwości.

Wraz ze wzrostem temperatury, przewodnictwo stałoprądowe rośnie wskazując, że badany materiał charakteryzuje się ujemnym temperaturowym współczynnikiem rezystancji (NTCR). Ponadto liniowa korelacja pomiędzy $\ln\sigma_{dc}$ i $\frac{1000}{T}$ (w niektórych obszarach temperaturowych) sugeruje, że badane wielkości opisuje następująca zależność (rys. 2.23) [83]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad (2.3)$$

gdzie σ_0 - współczynnik przed wykładniczy, E_a - energia aktywacji dla przewodnictwa, k_B - stała Boltzmann'a, T - temperatura w skali Kelwina.

Jak można zaobserwować na rysunku 2.23, krzywa przewodnictwa stałoprądowego składa się z 5 liniowych odcinków, o różnych energiach aktywacji w następujących przedziałach temperaturowych:

dla próbki S1:

- 1) od temperatury pokojowej do ok. T_d z energią aktywacji ok. 0,06eV,
- 2) od ok. T_d do ok. T_m z energią aktywacji ok. 0,04eV,

- 3) od ok. T_m do ok. $450^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $0,29eV$,
- 4) od ok. $450^{\circ}C$ do ok. $540^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $0,65eV$,
- 5) od ok. $540^{\circ}C$ do $600^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $1,96eV$.

dla próbki S2:

- 1) od temperatury pokojowej do ok. T_d z energią aktywacji ok. $0,05eV$,
- 2) od ok. T_d do ok. T_m z energią aktywacji ok. $0,04eV$,
- 3) od ok. T_m do ok. $450^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $0,23eV$,
- 4) od ok. $450^{\circ}C$ do ok. $540^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $0,89eV$,
- 5) od ok. $540^{\circ}C$ do $600^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $1,456eV$.

dla próbki S3:

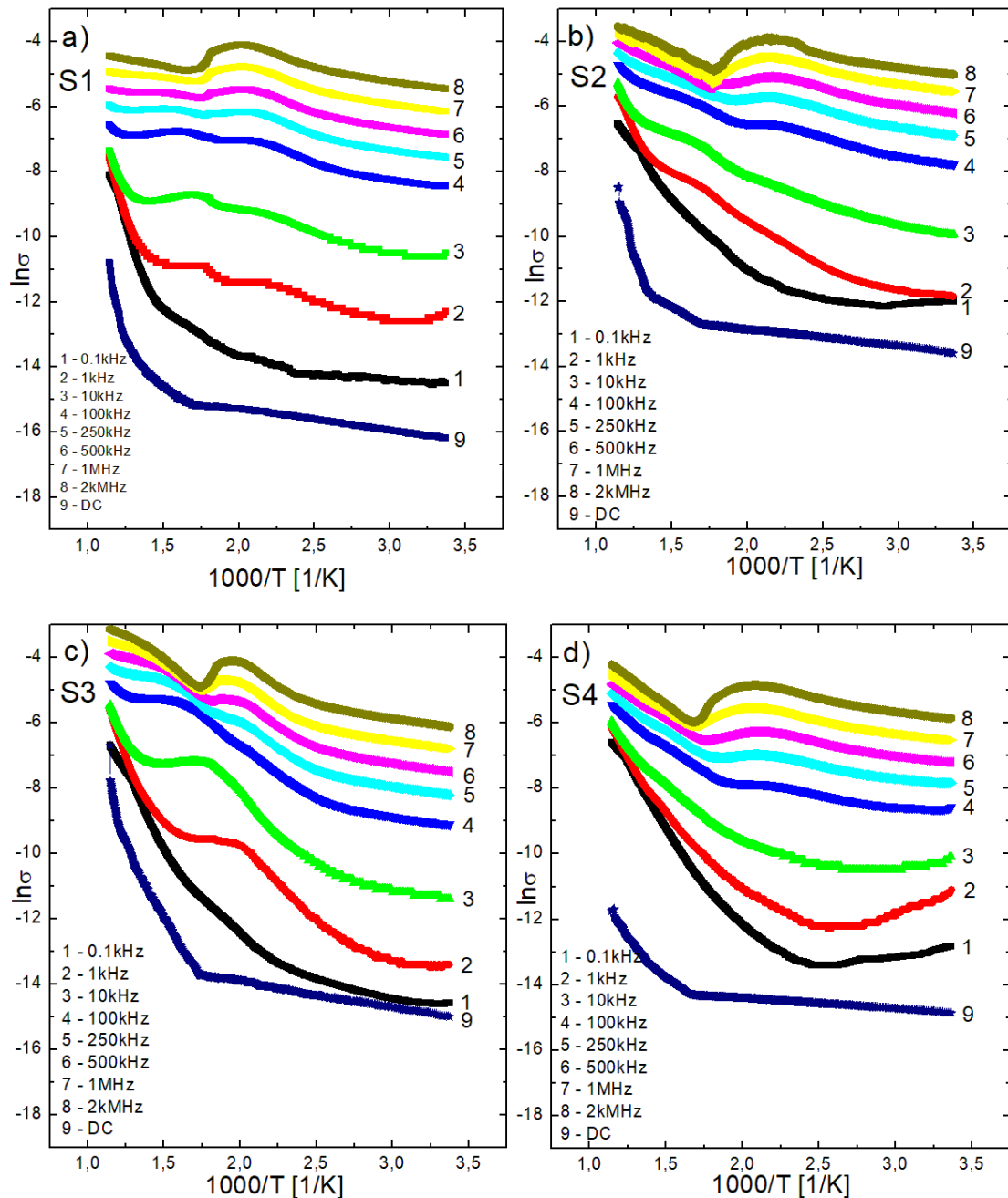
- 1) od temperatury pokojowej do ok. T_d z energią aktywacji ok. $0,07eV$,
- 2) od ok. T_d do ok. T_m z energią aktywacji ok. $0,06eV$,
- 3) od ok. T_m do ok. $450^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $0,67eV$,
- 4) od ok. $450^{\circ}C$ do ok. $540^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $0,92eV$,
- 5) od ok. $540^{\circ}C$ do $600^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $1,79eV$.

dla próbki S4:

- 1) od temperatury pokojowej do ok. T_d z energią aktywacji ok. $0,02eV$,
- 2) od ok. T_d do ok. T_m z energią aktywacji ok. $0,03eV$,
- 3) od ok. T_m do ok. $450^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $0,29eV$,
- 4) od ok. $450^{\circ}C$ do ok. $540^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $0,50eV$,
- 5) od ok. $540^{\circ}C$ do $600^{\circ}C$ z energią aktywacji ok. $0,60eV$.

Zakresy te wyróżniają charakterystyczne dla NBT temperatury jak temperaturę depolaryzacji, temperaturę występowania maksimum przenikalności elektrycznej oraz temperaturę $540^{\circ}C$, w której to zachodzi przemiana fazowa do fazy regularnej, i dodatkowo temperaturę $450^{\circ}C$. Wyróżnienie temperatury $450^{\circ}C$ prawdopodobnie jest związane z pojawieniem się znaczącego wkładu przewodnictwa jonowego. Możliwość istnienia przewodnictwa jonowego w NBT w zakresie wysokich temperatur została przedstawiona w pracy [138]. Występowanie dwóch liniowych fragmentów na krzywej $\ln\sigma_{dc}(\frac{1000}{T})$, w niskich zakresach temperatur (tj. od temperatury pokojowej do T_d oraz od T_d do T_m), wskazuje na różne wartości energii aktywacji i może być związane ze zmianą mechanizmu przewodzenia w temperaturze depolaryzacji [83]. Najniższe wartości energii aktywacji (ok. $0,06eV$, $0,05eV$, $0,07eV$, $0,02eV$ odpowiednio dla próbek S1, S2, S3 i S4) w fazie ferroelektrycznej mogą być związana

z „przeskakiwaniem” (hoppingiem, ang. *hopping*) ładunków pomiędzy stanami ich lokalizacji. Z kolei energie aktywacji o wartościach $0,04\text{eV}$, $0,04\text{eV}$, $0,06\text{eV}$, $0,03\text{eV}$ odpowiednio dla próbek S1, S2, S3 i S4 mogą być związane z powstawaniem małych polaronów w wyniku interakcji pomiędzy elektronami i/lub dziurami-fononami co jest wzmacniane poprzez niedopasowanie sieci w obszarze współlistnienia faz romboedrycznej i tetragonalnej. Wyższe wartości energii aktywacji ($0,29$, $0,65$ i $1,96\text{eV}$ dla próbki S1, $0,23$, $0,89$ i $1,45\text{eV}$ dla próbki S2, $0,67$, $0,92$ i $1,79\text{eV}$ dla próbki S3, $0,29$, $0,50$ i $0,60\text{eV}$ dla próbki S4) sugerują, że przewodnictwo w wysokich temperaturach może zachodzić poprzez wakansje tlenowe (mechanizm pojedynczo



Rysunek 2.22: Zależność $\ln \sigma(\frac{1000}{T})$ przy różnych częstotliwościach dla badanych próbek NBT: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4

i/lub podwójnie zjonizowanych wakansji tlenowych). Wzrost przewodnictwa w tych zakresach temperatur może być związany ze wzrostem koncentracji zjonizowanych wakansji.

Wartości E_a są znacznie niższe, niż szerokość optycznej przerwy energetycznej NBT wynoszącej $3,2\text{eV}$ [139]. W związku z tym, należy stwierdzić, że przewodnictwo elektryczne NBT ma charakter domieszkowy. Różne wartości energii aktywacji w różnych przedziałach temperaturowych mogą być spowodowane przez różne mechanizmy rozpraszania (transportu) ładunku w tych zakresach temperatur. W NBT można spodziewać się niejednorodności w rozkładzie jonów, która powoduje pewne nieuporządkowanie. W tej sytuacji nośniki ładunku, jak np. elektrony czy dziury, mogą przemieszczać się pomiędzy stanami zlokalizowanymi. Generalnie, przemieszczenie to wywołane jest głównie przez „przeskok” (hopping), pułapkowanie/uwalnianie lub wzbudzenie [83].

Przewodnictwo zmiennoprądowe σ_{ac} zmienia się wraz ze wzrostem częstotliwości, jak widać na rysunku 2.22 oraz 2.24. Może się to wiązać z obecnością zarówno swobodnych, jak i związanych nośników. Można uznać, że w procesie przewodnictwa zachodzącym w NBT dominującą rolę odgrywają nośniki związane, co jest wynikiem obserwacji, że wraz ze wzrostem częstotliwości rośnie przewodnictwo σ_{ac} . Zachowanie to może być spowodowane przeskakiem nośników pomiędzy poziomami pułapkowania w obrębie przerwy energetycznej, zgodnie z następującym prawem [140]:

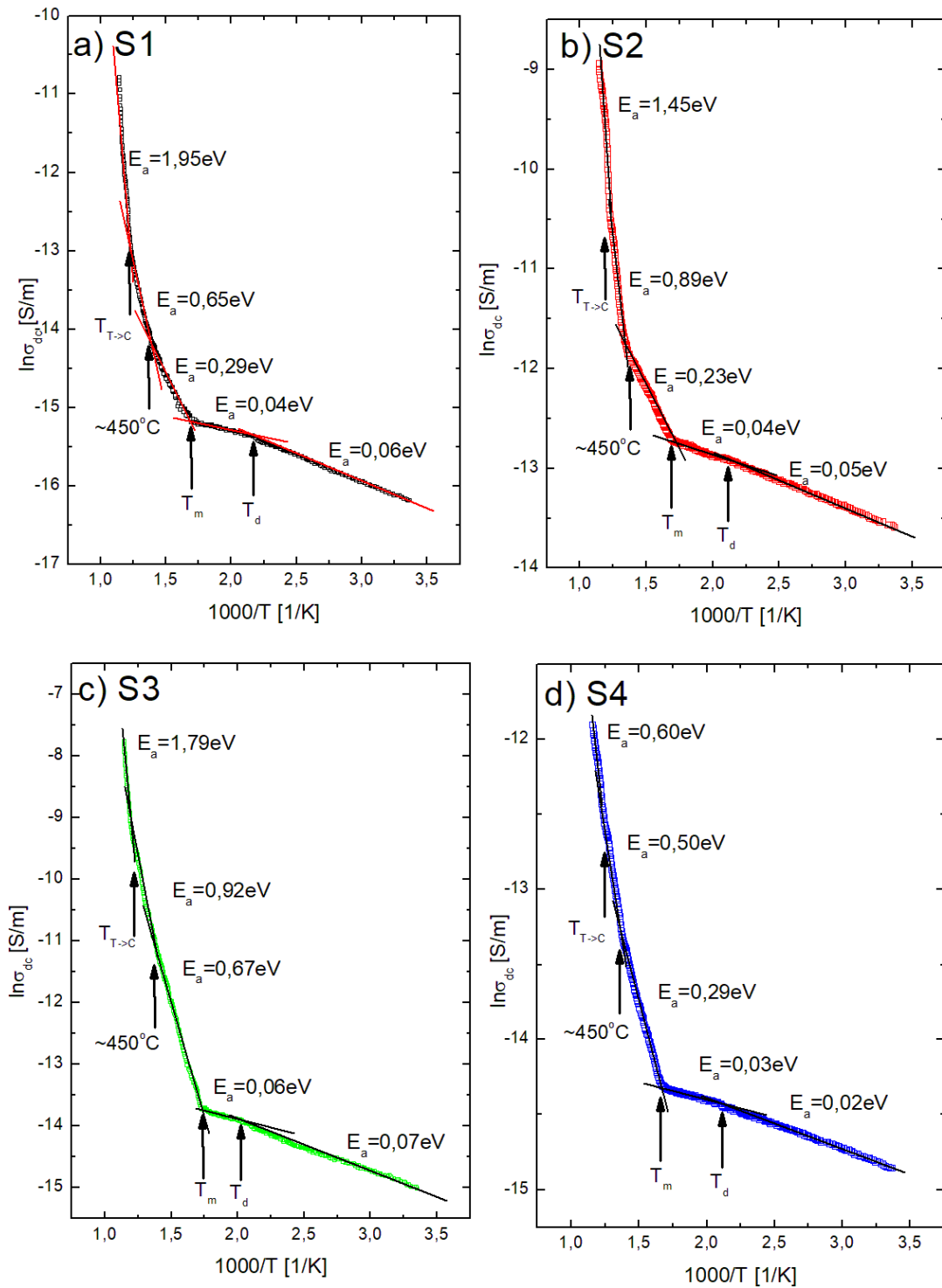
$$\sigma_{ac} = A\omega^s, \quad (2.4)$$

gdzie A - stała zależna od temperatury; s - wykładnik (będący funkcją zarówno częstotliwości jak i temperatury), jego wartość zwykle mieści się w przedziale $0 \leq s \leq 1$. Wykładnik s został wyliczony z nachylenia prostych odcinków krzywych $\ln\sigma_{ac}$ w funkcji $\ln f$ (rys. 2.24). Jak widać z tego rysunku, wykładnik s zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury, co jest zgodne z modelem „przeskoków” (hoppingu). Można zatem wywnioskować, że przewodnictwo zmiennoprądowe w NBT jest przewodnictwem typu hoppingowego (np. hopping translacyjny krótkiego zasięgu). Sugeruje to, że proces przewodzenia jest aktywowany termicznie [83]. W zakresie niskich częstotliwości (do 10kHz), s ma wartość z zakresu $0,18$ do $0,82$ dla próbki S1, $0,46$ do $0,93$ dla próbki S2, $0,12$ do $0,85$ dla próbki S3 i $0,09$ do $0,63$ dla próbki S4. Z kolei dla wysokich częstotliwości (10kHz - 2MHz) s ma wartość z zakresu $0,73$ do $0,99$ dla próbki S1, $0,14$ do $0,54$ dla próbki S2, $0,59$ do 1 dla próbki S3 i $0,39$ do $1,02$ dla próbki S4. Zarówno w zakresie niskich jak i wysokich częstotliwości, wartość s dąży do jedności w niskich temperaturach, co jest kolejnym wskazaniem, że przewodnictwo w NBT jest typem hoppingowym. Dla $s = 1$ oddziaływanie pomiędzy sąsiednimi dipolami praktycznie może nie mieć znaczenia. Jest to zachowanie Debye’a [83].

Na podstawie przewodnictwa zmiennoprądowego σ_{ac} , można określić gęstość stanów na poziomie Fermiego $N(E_f)$, korzystając ze wzoru:

$$\sigma_{ac} = \frac{\pi}{3} e^2 \omega k_B T [N(E_f)^2] \alpha^{-5} \left[\ln\left(\frac{f_0}{\omega}\right) \right]^4, \quad (2.5)$$

gdzie $f_0 = 10^{13}\text{Hz}$ - częstotliwość fononu, e - ładunek elektronu, $\alpha = 10^{10}\text{m}^{-1}$.

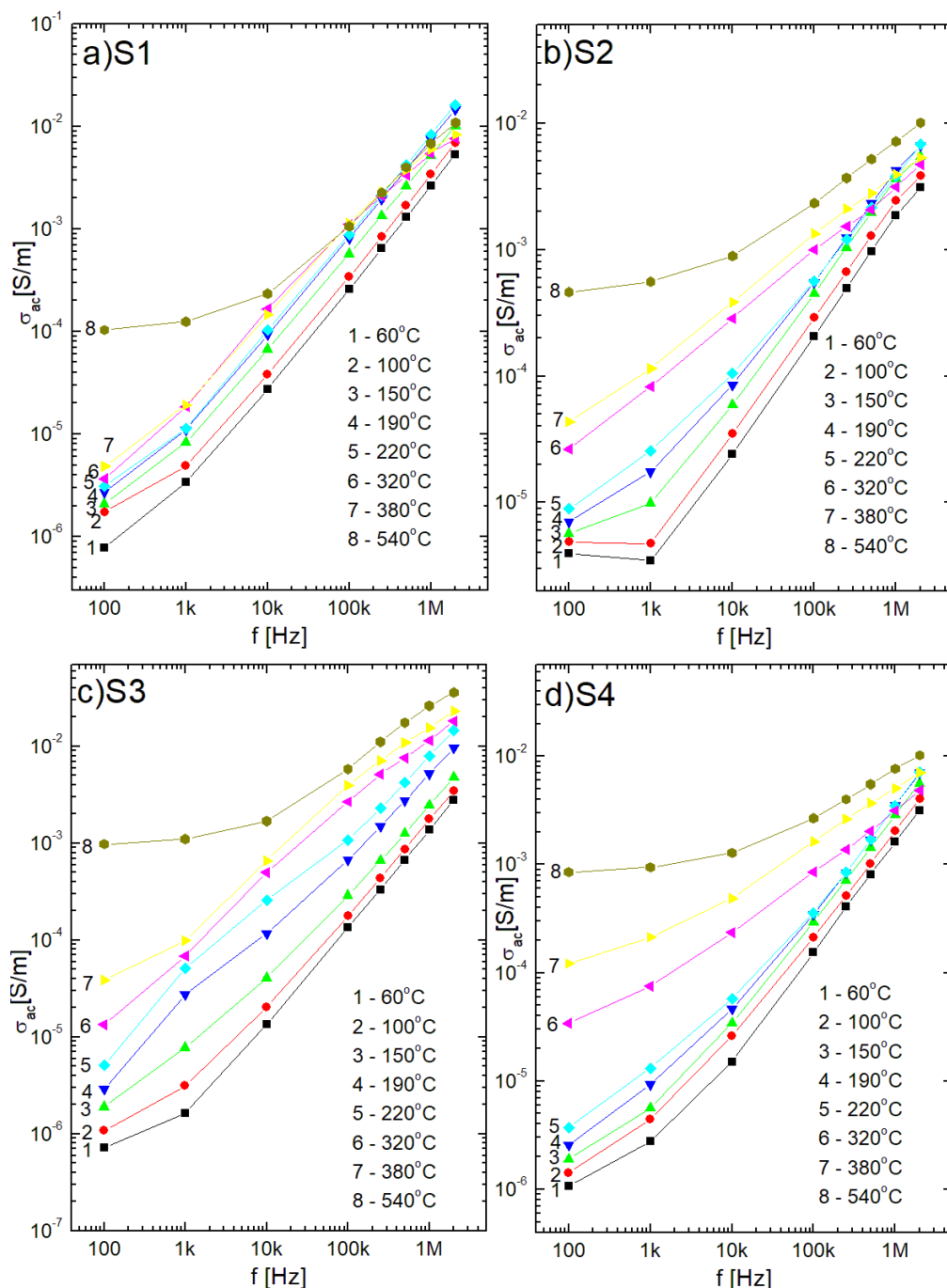


Rysunek 2.23: Zależność $\ln \sigma_{dc}(\frac{1000}{T})$ dla badanych próbek ceramiki NBT: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4

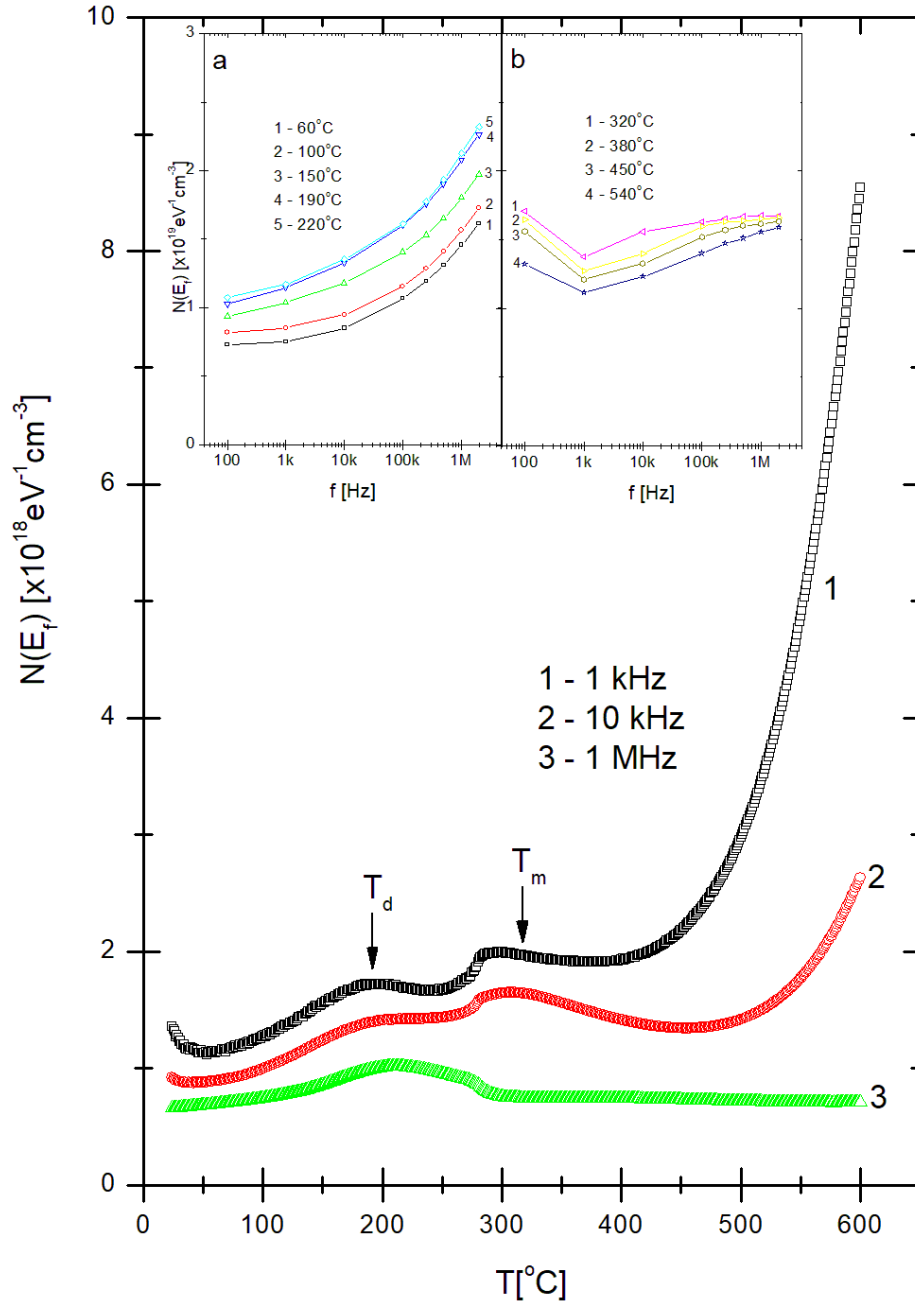
Rysunek 2.25 pokazuje zależność temperaturową $N(E_f)$ przy różnych częstotliwościach. Gęstość stanów na poziomie Fermiego wzrasta wraz ze wzrostem tempe-

ratury. Wyraźnie widoczne są również anomalie w okolicach temperatur T_d i T_m . Na wstawce widać, że zmiany częstotliwościowe $N(E_f)$ mają różny charakter dla zakresów temperatur od temperatury pokojowej do ok. T_d oraz powyżej T_d .

Wysoka wartość gęstości stanów na poziomie Fermiego wskazuje, że dochodzi do „przeskakiwania” pomiędzy parami pozycji dominujących w transporcie ładunku.



Rysunek 2.24: Przewodnictwo zmiennoprądowe σ_{AC} w funkcji częstotliwości w różnych temperaturach dla badanych próbek ceramiki NBT: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4



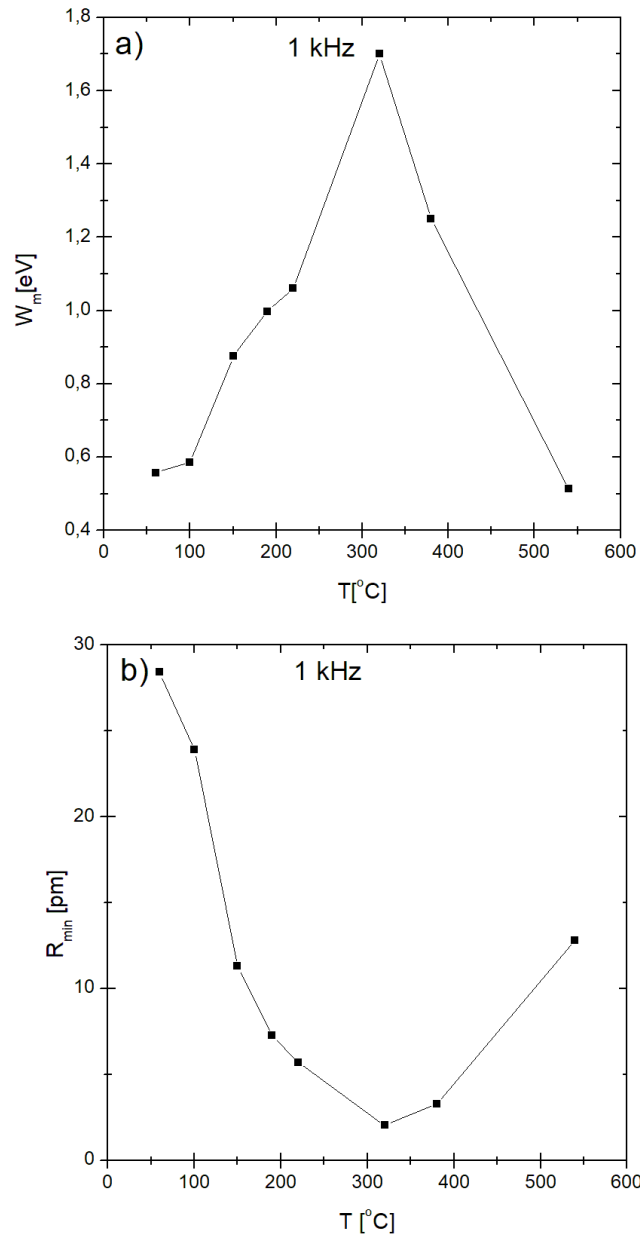
Rysunek 2.25: Temperaturowa zależność gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_f)$ [83]. Wstawki prezentują częstotliwościową zależność gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_f)$: a - w zakresie temperatur 60–220°C, b - w zakresie temperatur 320 – 540°C

Minimalny dystans przeskoku R_{min} wyznaczony został z zależności [91]:

$$R_{min} = \frac{2e^2}{\pi\epsilon\epsilon_0 W_m}, \quad (2.6)$$

gdzie W_m - energia wiązania, wyznaczona z zależności $s = 1 - (6\frac{k_B T}{W_m})$. Energia W_m jest energią konieczną do przesunięcia nośnika ładunku z jednego miejsca do innego.

Na rysunku 2.26a widać, że energia W_m wzrasta do temperatury ok. T_m , a następnie zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Z kolei R_{min} (rys. 2.26b) zmienia się w funkcji temperatury odwrotnie niż W_m (tzn. zmniejsza się do T_m po czym rośnie przy dalszym wzroście temperatury). Dodatkowe pomiary wykazały, że R_{min} jest niezależne od częstotliwości w temperaturze pokojowej. Sugeruje to, że transport nośników ładunku zachodzi na nieskończonej ścieżce perkolacji [141]. Jednak powyżej temperatury T_m , R_{min} wzrasta wraz ze wzrostem częstotliwości, co z kolei sugeruje, że transport ładunków zdominowany jest przeskakiwaniem do skończonego klastra [141].



Rysunek 2.26: Zależność energii W_m (a) oraz minimalny dystans R_{min} (b) od temperatury dla ceramiki NBT [83]

2.9 Analiza modułu elektrycznego

Badania spektroskopii impedancyjnej zostały przeprowadzone przy pomocy mostka GW 821 LCR. Próbki, przygotowane w ten sam sposób jak do badań dielektrycznych, zostały przebadane w 999 punktach w zakresie częstotliwości 20Hz - 2MHz, w procesie grzania od temperatury pokojowej do 600°C oraz w procesie chłodzenia. Dane pomiarowe zbierane były co $0,1^{\circ}\text{C}$ z prędkością zmiany temperatury wynoszącą $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

Rysunek 2.27 przedstawia widma modułu zespolonego $M'' = f(M')$ dla badanych próbek w różnych temperaturach. Widoczne na rysunku 2.27a i c widma składają się z dwóch półkoli odpowiednio dla próbek S1 i S3, których kształt zmienia się wraz ze wzrostem temperatury. Z kolei dla próbek S2 i S4 (rys. 2.27b i d) widma te składają się z jednego półkola. W przypadku występowania dwóch półokręgów, punkt przecięcia się pierwszego półkola (próbki S1 i S3) z osią rzeczywistą wyznacza pojemność wniesioną przez granicę ziaren (zakres niskich częstotliwości). Natomiast miejsce przecięcia się drugiego półkola (zlokalizowane w obszarze wysokich częstotliwości) z osią rzeczywistą wyznacza całkowita pojemność ziarna i pozwala wyznaczyć pojemność wniesioną przez wznętrze ziarna. Pokazane na rysunku krzywe zmieniają kształt wraz ze zmianą temperatury. Wskazuje to, że pojemności ziarna i granicy ziarna maleje wraz ze wzrostem temperatury. To z kolei sugeruje, że temperatura i mikrostruktura wpływają na właściwości elektryczne materiału. Takie zachowanie można wyjaśnić połączonymi równolegle i szeregowo wnętrz ziaren i obszarów granic ziaren [83].

Rysunek 2.28 prezentuje zależność częstotliwościową urojonych reprezentacji modułu elektrycznego. Zakres częstotliwości przeprowadzonych badań uwzględnia: ładowanie przestrzenne ($0 - 10^2 \text{ Hz}$) oraz zjawiska relaksacji ($10^2 - 10^6 \text{ Hz}$) zarówno w obszarze ziarna jak i granic ziaren. W wyniku przyłożonego pola elektrycznego, ładunki gromadzą się w obszarze przyelektrodowym lub na granicy ziaren, tworząc obszary zubożone w ładunek. Powstały w ten sposób wakat ładunku będzie obserwowany w widmach, w niskim zakresie częstotliwości. Widoczne w tym obszarze zakłócenia mogą być powodowane efektem elastycznego mocowania (ang. *elastic clamping effect*). Objętość wewnątrz ziaren ulega transformacji ferroelektrycznej i pewnemu nieuporządkowaniu obszarów granic ziaren. Na wstawkach na rysunku 2.28 widać, że widma są szerokie i mają dość skomplikowany charakter szczególnie w przypadku próbek S1 i S3 (rys. 2.28a' i c'). Taka sytuacja sprawia trudności w oddzieleniu wkładu poszczególnych obszarów [83]. W celu charakterystyki tego problemu wykorzystano funkcję gaussowską.

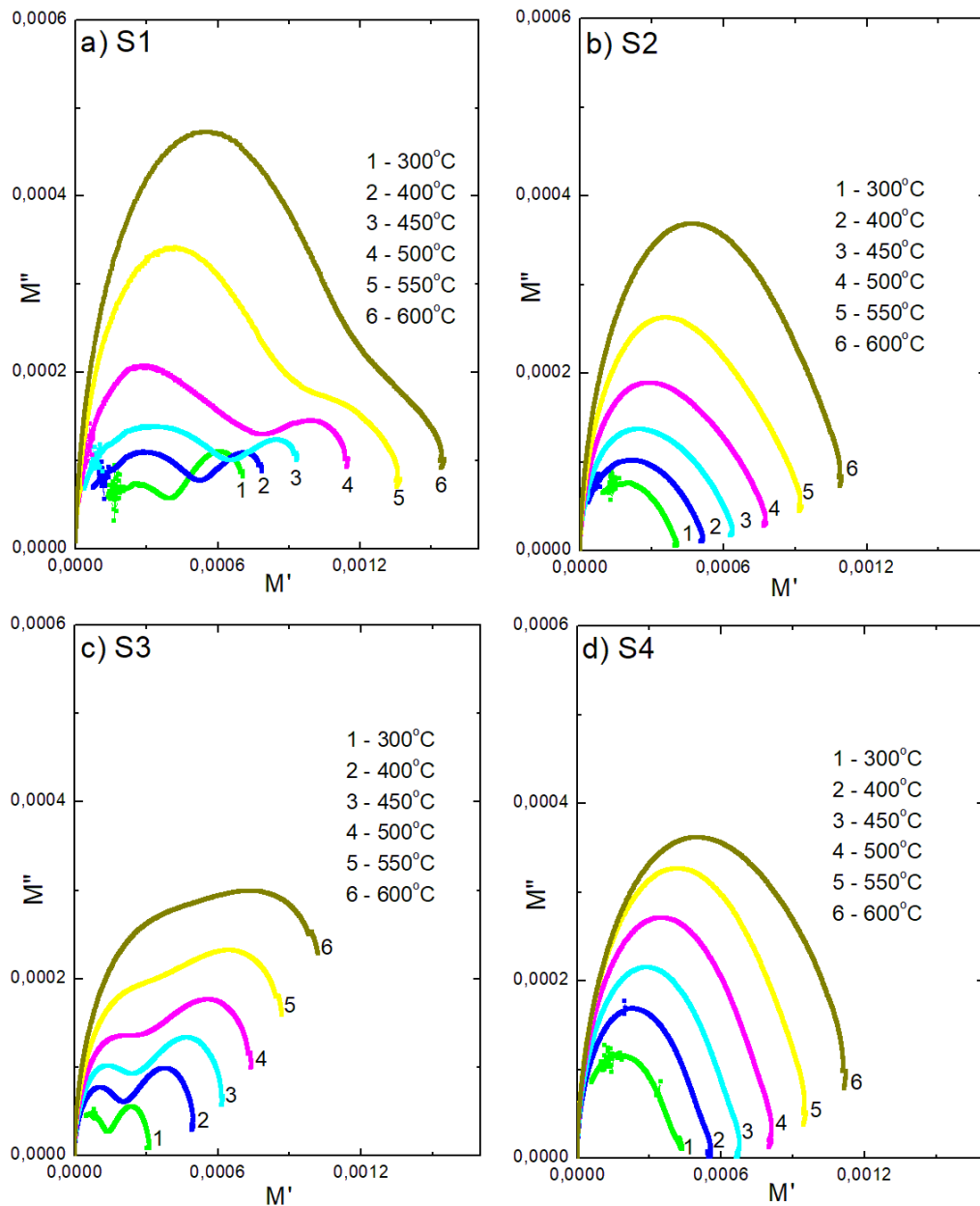
Zmiana położenia maksimum piku M'' w różnych temperaturach pozwala określić prawdopodobny czas relaksacji τ zgodnie z zależnością:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}}. \quad (2.7)$$

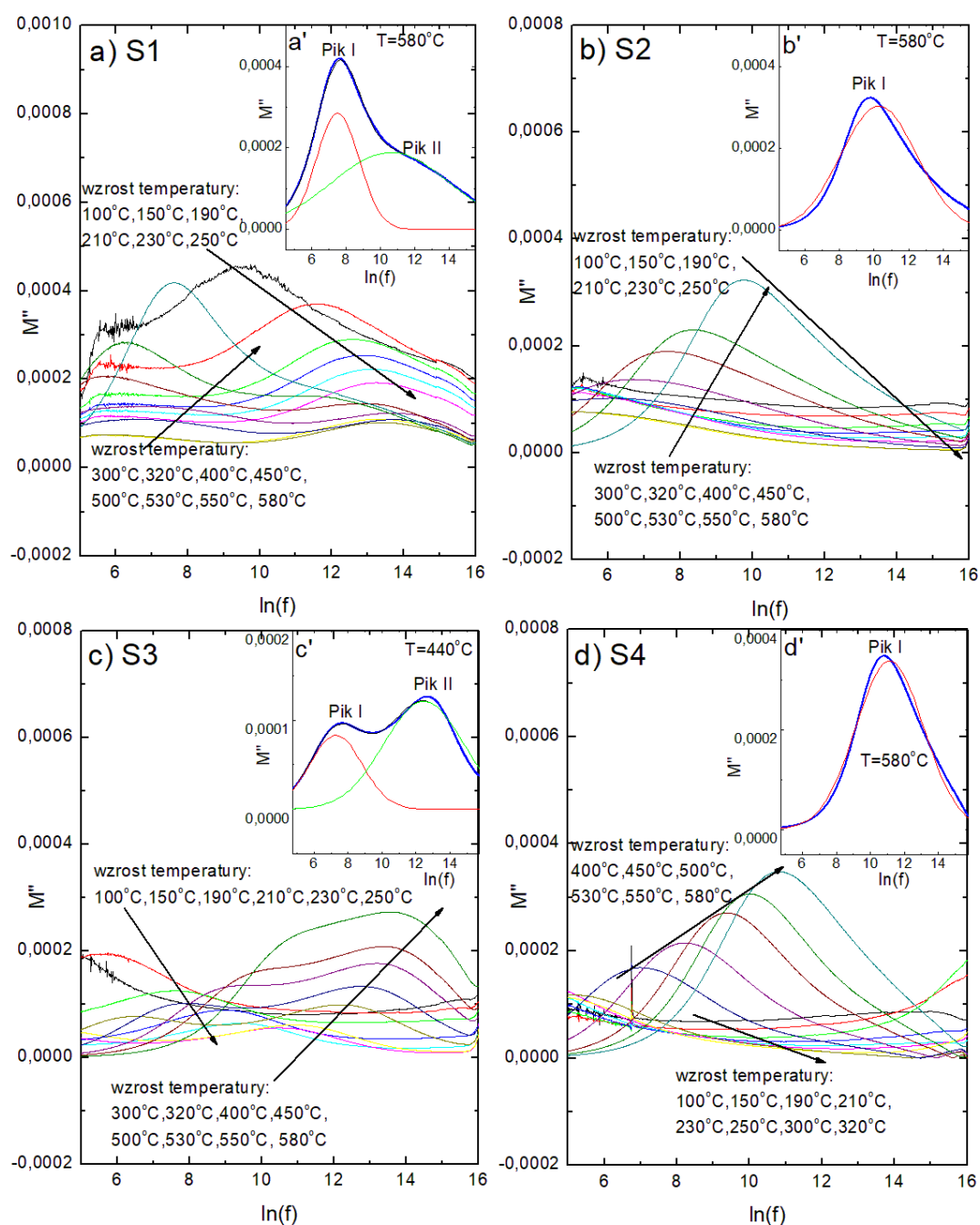
Rysunek 2.29 przedstawia zmianę τ w odwrotności temperatury $\frac{1}{T}$ ($[K^{-1}]$) dla badanych próbek. Obserwowane liniowe części wykresów wskazują, że możemy zastosować równanie Arrhenius'a:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad (2.8)$$

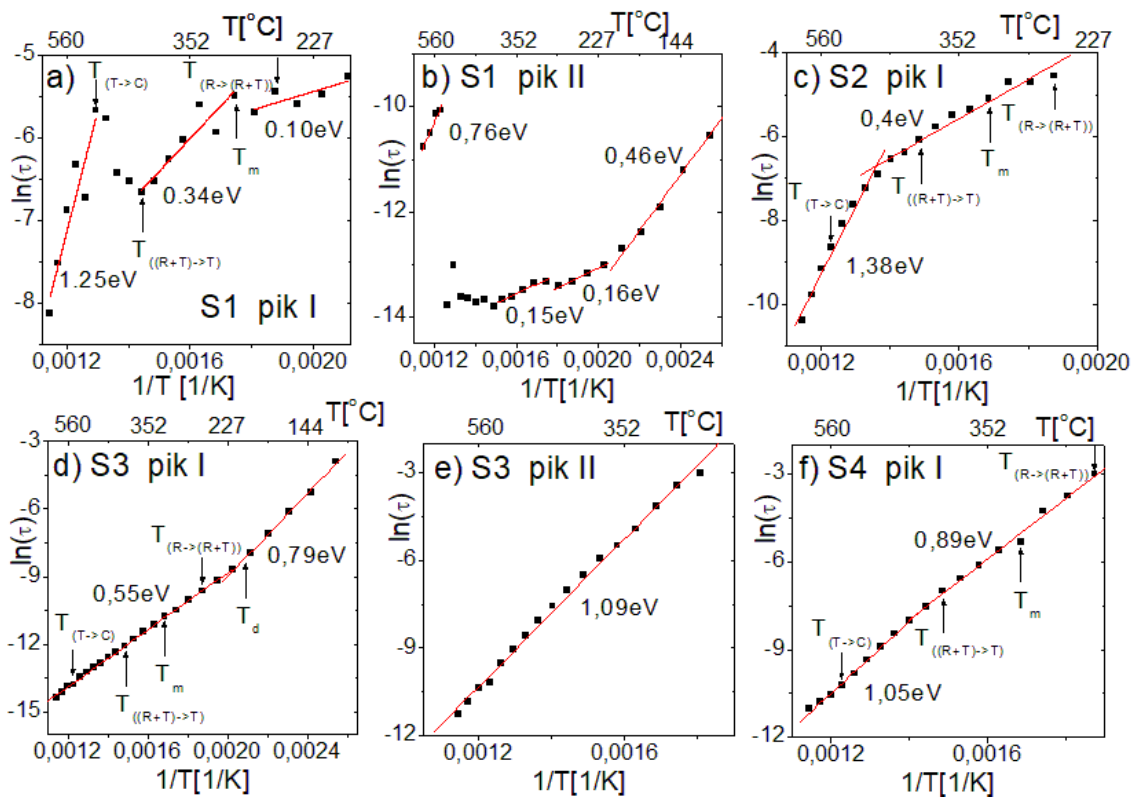
gdzie τ_0 jest współczynnikiem przedwykładniczym, E_a jest energią aktywacji, k_B to stała Boltzmann'a, T to temperatura. Jak widać, czas relaksacji wiąże się z termicznym procesem aktywacji. Energia aktywacji wyliczona z nachylenia krzywych $\ln(\tau)$ od $\frac{1}{T}$ dla próbki S1 wynosi: 1,25; 0,34; 0,16 eV dla granicy ziaren oraz 0,76; 0,16; 0,46 eV dla wnętrza ziarna (rys. 2.29a i b); dla próbki S2 energia E_a wynosi 1,38; 0,4 eV dla wnętrza ziarna (rys. 2.29c). Dla próbki S3 E_a wynosi 0,55 i 0,79 eV dla granicy ziaren oraz 1,09 eV dla wnętrza ziarna (rys. 2.29d i e), natomiast dla próbki S4 energia aktywacji wynosi 1,05 i 0,89 eV dla wnętrza ziarna (rys. 2.29f). Wartość energii aktywacji dla granic ziaren są wyższe niż dla ziaren, co wskazuje na różnice w strukturze (składzie) pomiędzy granicami ziaren i wnętrzami ziaren [83].



Rysunek 2.27: Widmo modułu zespolonego (M' od M'') w różnych temperaturach dla badanych próbek ceramiki NBT: a) dla próbki S1 [83], b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4



Rysunek 2.28: Zależność urojonej części modułu zespolonego M'' od częstotliwości dla badanych próbek materiału NBT (wstawki a', b', c' i d' przedstawiają zależności w wybranych temperaturach wraz z widocznymi pikami odpowiednio dla próbek S1 [83], S2, S3 i S4)



Rysunek 2.29: Zależność czasu relaksacji τ od $1/T$ obliczonego z wykresu $M''(f)$ dla badanych próbek materiału NBT a) dla granicy ziaren próbki S1 - pik I [83], b) dla wnętrza ziaren próbki S1 - pik II, c) dla próbki S2 - pik I, d) dla granicy ziaren próbki S3 - pik I, e) dla wnętrza ziaren próbki S3 - pik II, f) dla próbki S4 - pik I

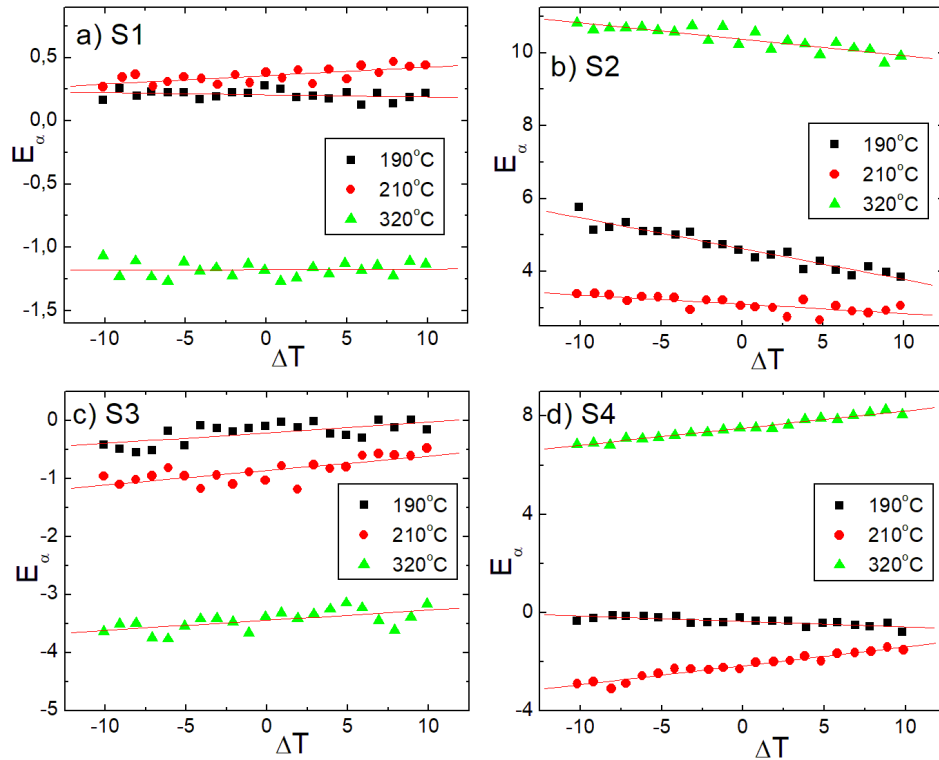
2.10 Wyniki badań właściwości termoelektrycznych

Do określenia współczynnika Seebeck'a zastosowano stanowisko pomiarowe opisane w [54]. Dla każdej z badanych próbek, współczynnik Seebeck'a α obliczono z pomiaru siły elektromotorycznej E_α przy różnym zmianie temperatury ΔT (zmienianym w zakresie -10°C do $+10^\circ\text{C}$) dla różnych średnich temperatur T_{sr} . Do tych badań wykorzystano próbki w postaci „pastylki” o średnicy 10mm i wysokości ok. 10mm (zdjęcie 2.30), z obu stron wyszlifowane i pokryte srebrną pastą.



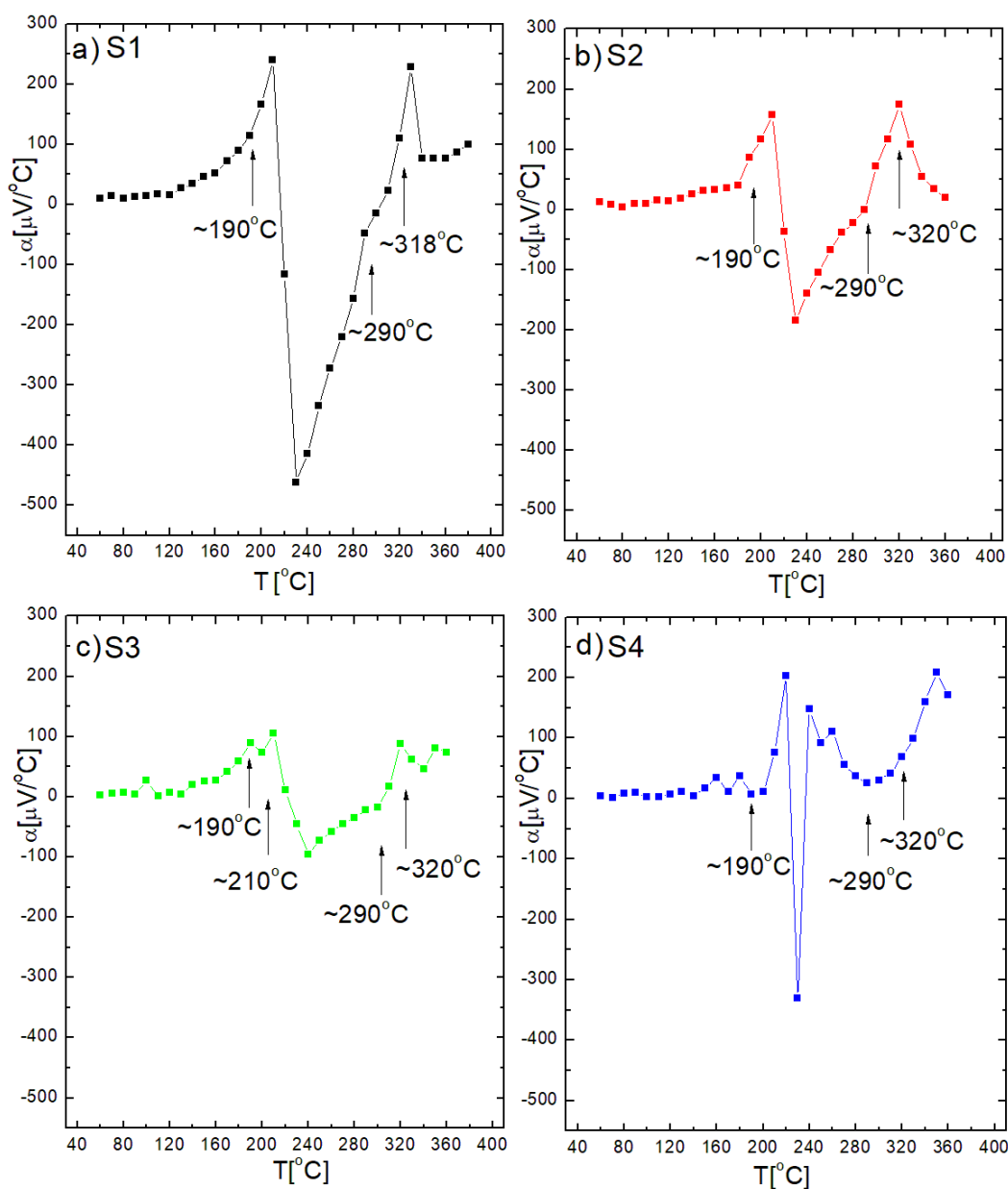
Rysunek 2.30: Przykładowa próbka do badań współczynnika Seebecka (źródło własne)

Na rysunku 2.31(a-d) przedstawiono zależność $E_\alpha(\Delta T)$ [98] dla badanych próbek, współczynnik E_α wyznaczono opierając się na zależności (1.40). Zależność $E_\alpha(\Delta T)$ przedstawiono dla dla wybranych temperatur - w okolicy temperatur depolaryzacji materiału (190°C i 210°C) oraz w okolicy temperatury występowania rozmytego maksimum przenikalności elektrycznej (320°C). Jak można zauważyć, zależność ta ma w zasadzie charakter liniowy, a tendencja tej zależności różni się dla każdej z próbki, jednak głównie jest ona rosnąca.



Rysunek 2.31: Siła elektromotoryczna uzyskana dla badanych próbek w temperaturach 190°C , 210°C oraz 320°C

Współczynnik α obliczony na podstawie równania (1.41), jako liniowe dopasowanie zależności $E_\alpha(\Delta T)$, co przedstawia rysunek 2.32. Jak widać z tego rysunku, dla wszystkich próbek widoczne są anomalie (oznaczone strzałkami) w zakresie temperatur $\sim 190 - 220^\circ\text{C}$ oraz $\sim 290 - 320^\circ\text{C}$. Zgodnie z pomiarami dielektrycznymi, zakresy te korespondują z temperaturą depolaryzacji oraz temperaturą maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej poszczególnych próbek. Analiza otrzymanych danych pokazuje, że współczynnik Seebeck'a w zakresie niskich temperatur do ok. T_d prawie nie zależy od temperatury. To sugeruje, że w tym przedziale temperatur aktywowana termicznie jest ruchliwość nośników, natomiast koncentracja nośników nie ulega większym zmianom. Dodatkowo, znak współczynnika Seebeck'a w tym zakresie temperatur jest dodatni, co wskazuje na przewodnictwo typu p .



Rysunek 2.32: Współczynnik Seebeck'a wyliczony z nachylenia krzywych $E_\alpha(\Delta T)$ dla badanych próbek w zakresie temperatur $40 - 400^\circ\text{C}$

Przewodnictwo typu p może być wywołane przez ekspozycję wakansji tlenowych na działanie środowiska tlenowego podczas np. procesu chłodzenia po procesie spiekania lub na etapie wygrzewania, w efekcie czego powstają dziury h^\bullet , co obrazuje poniższe równanie:



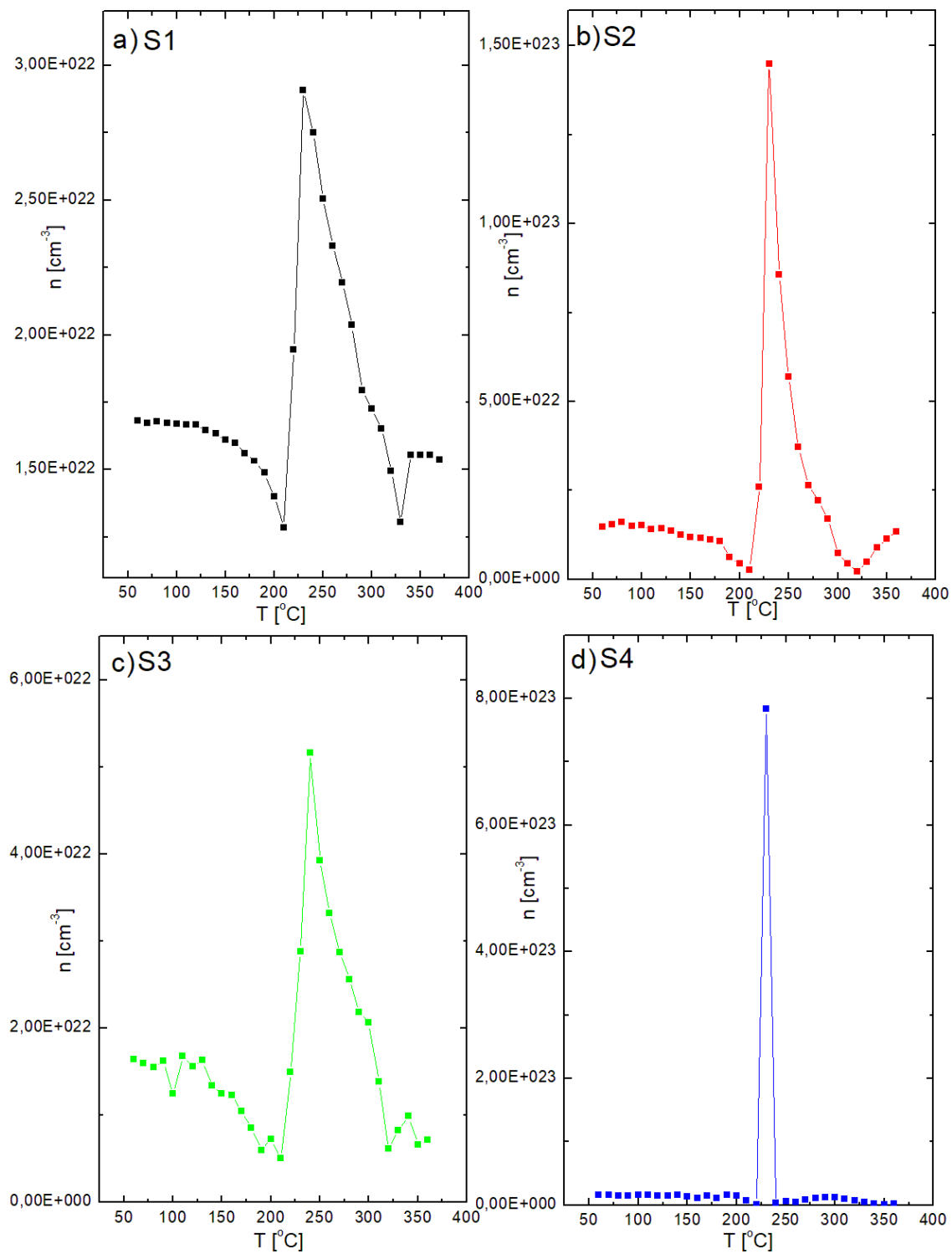
Powstałe dziury cechują się większą ruchliwością niż wakansje tlenowe [83].

Wraz ze wzrostem temperatury współczynnik Seebeck'a zmniejsza się, a w bliskim sąsiedztwie temperatury depolaryzacji (ok. $215^\circ C$ dla wszystkich próbek) dochodzi do zmiany jego znaku z dodatniego na ujemny. Wartość α dla próbek S1, S2 i S3 po zmianie znaku zmniejsza się do temperatury ok. $235^\circ C$, a dla próbki S4 do temperatury ok. $240^\circ C$. Oznacza to, że nośniki ładunku, które dotychczas były mniejszościowymi zaczynają przeważać w procesie przewodzenia (zostały wzbudzone w wysokich temperaturach), zmieniając mechanizm przewodzenia w typ n [83]. W przedziałach temperatur $215 - 235^\circ C$ dla próbek S1, S2 i S3 oraz $215 - 240^\circ C$ dla próbki S4 koncentracja nośników zmniejsza się i/lub ich ruchliwość zwiększa się.

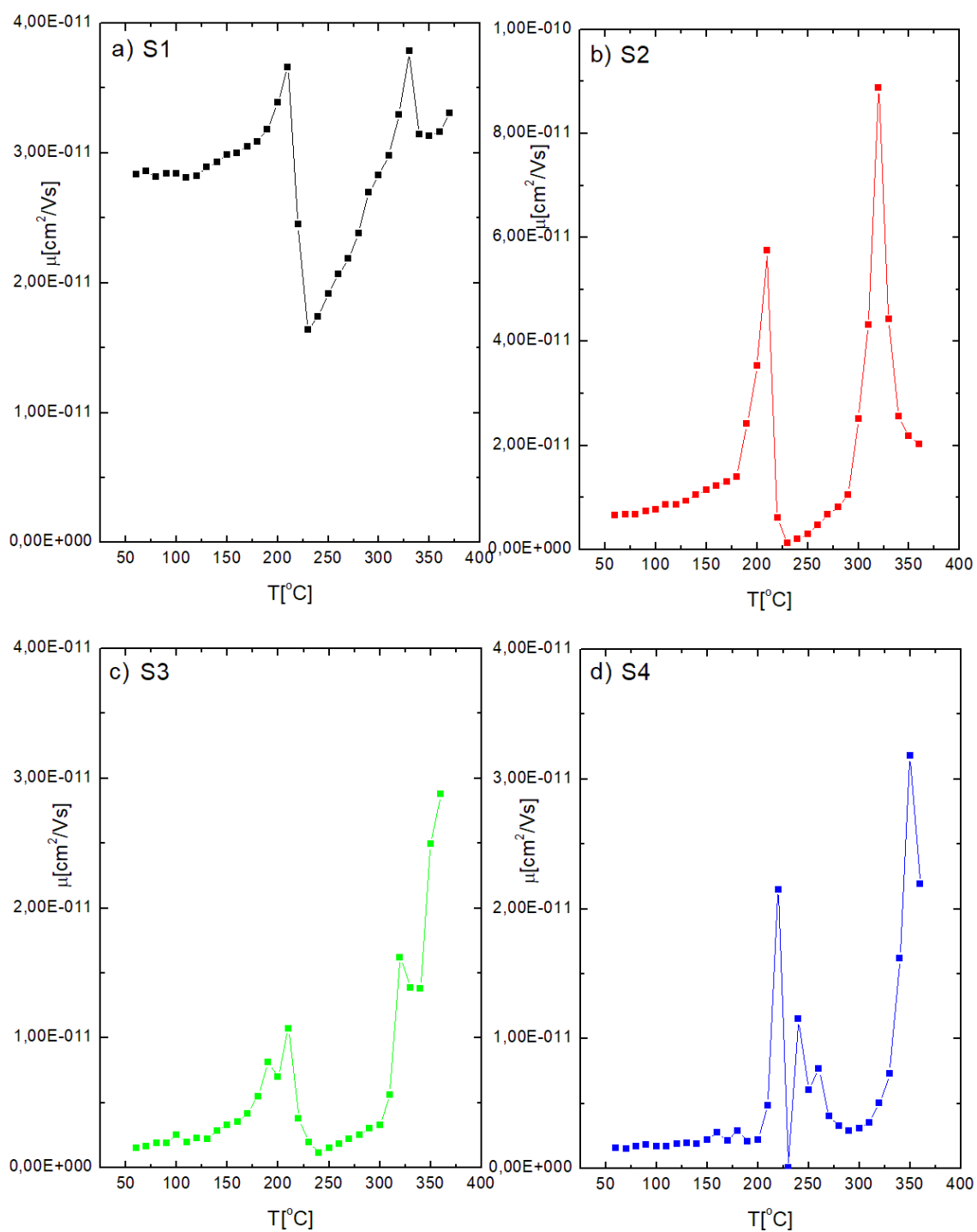
Natomiast w pobliżu T_m (dla próbek S1, S2 i S3 ok. $310^\circ C$, a dla próbki S4 ok. $245^\circ C$, tj. poniżej T_m) znak współczynnika α zmienia się z ujemnego na dodatni i rośnie jego wartość do temperatury ok. $320^\circ C$ dla próbek S1, S2 i S3 oraz do temperatury ok. $255^\circ C$ dla próbki S4, a następnie zmniejsza się [83]. Ta dynamiczna zmiana współczynnika Seebeck'a wskazująca zmianę znaku nośników ładunku oraz sugerująca zmianę ich koncentracji i/lub ruchliwości zachodzi w szerokim zakresie temperatur, w którym współistnieją fazy romboedryczna i tetragonalna. Zachowanie to wyróżnia również charakterystyczne dla NBT temperatury, tj. T_d oraz T_m [83].

Koncentrację nośników n oraz ich ruchliwość μ wyliczone ze wzorów (1.25) i (1.42) zaprezentowano na rysunkach 2.33 i 2.34. Na rysunku 2.33 widać, że koncentracja nośników ładunku ma podobny charakter w przypadku każdej z badanych próbek. Wyraźnie można wskazać, kilka charakterystycznych przedziałów temperaturowych. W pierwszym, do ok. $200^\circ C$ można zaobserwować spadek koncentracji nośników dla wszystkich badanych próbek, choć dla próbki S4 tendencja ta nie jest taka wyraźna - koncentracja w tym przedziale wydaje się być na stałym poziomie, a jej wyraźny spadek wyraźny jest ok. $180^\circ C$. Kolejnym wyróżniającym się zakresem temperatur jest przedział pomiędzy ok. $210^\circ C$ a ok. $250^\circ C$ kiedy to widoczny jest gwałtowny wzrost koncentracji. W przedziale od ok. $250^\circ C$ do ok. $320^\circ C$ widać znaczny spadek koncentracji. Od temperatury ok. $320^\circ C$ koncentracja wzrasta i można powiedzieć, że się w pewnym sensie stabilizuje.

Ruchliwość nośników ładunku (2.34) ma przeciwny charakter niż koncentracja. Wyraźnie widać, że zmiana tendencji ruchliwości dla badanych próbek przebiega dokładnie w tych samych zakresach temperaturowych, jak w przypadku koncentracji. W pierwszym zakresie temperatur (poniżej $100^\circ C$) ruchliwość pozostaje praktycznie na tym samym poziomie, po czym następuje znaczny wzrost jej wartości (do ok. $200^\circ C$). Następnie można zaobserwować gwałtowny spadek wartości ruchliwości (do ok. $220^\circ C$), po czym dochodzi do gwałtownego jej wzrostu (do ok. $320^\circ C$, w przypadku próbki S3 - do ok. $370^\circ C$, a w przypadku próbki S4 - do ok. 350°). Otrzymana niska wartość ruchliwości wskazuje, że mechanizm hoppingu ma duży wpływ na przewodnictwo elektryczne NBT [88, 90].



Rysunek 2.33: Koncentracja nośników ładunku n w funkcji temperatury dla badanych próbek

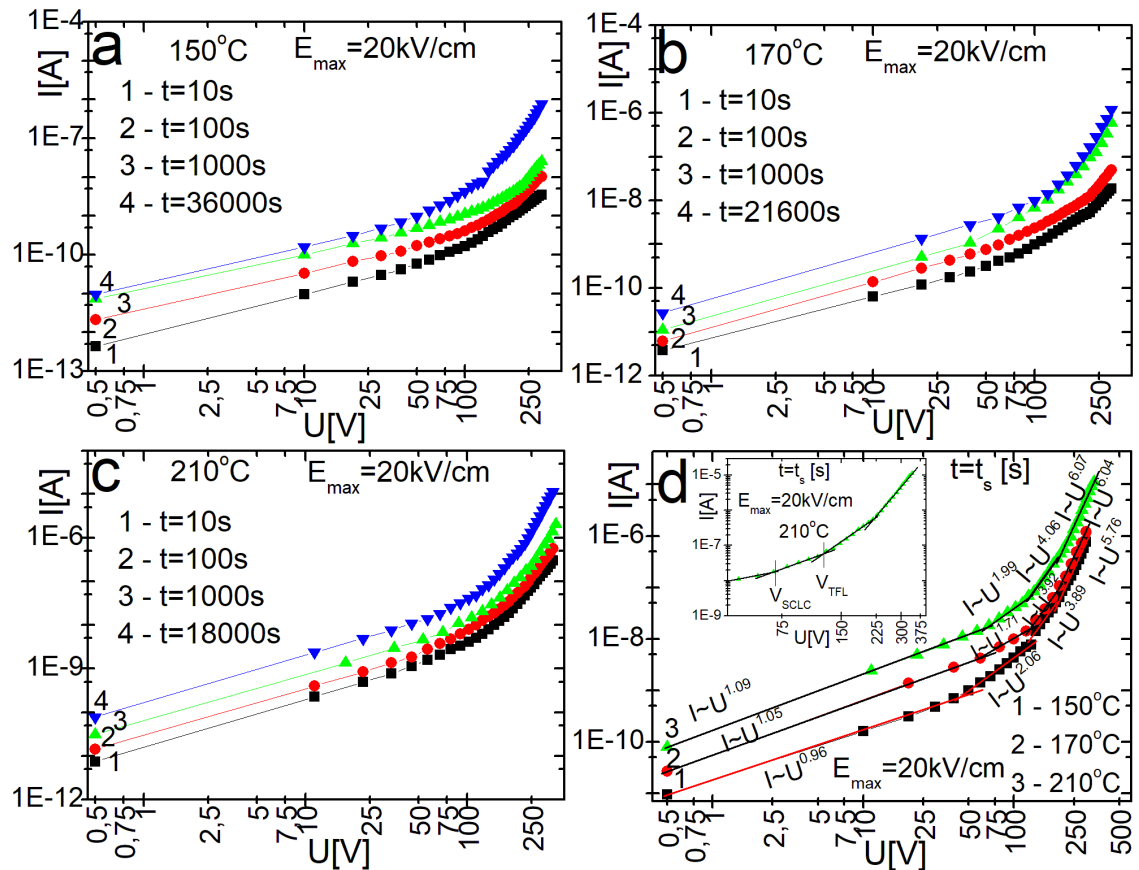


Rysunek 2.34: Ruchliwość nośników ładunku μ w funkcji temperatury dla badanych próbek

2.11 Wyniki badań charakterystyk prądowo - napięciowych

Do badań charakterystyk prądowo-napięciowych przygotowana została próbka o wymiarach ok. $2 \times 3\text{mm}$ i grubości ok. $0,15\text{mm}$. Charakterystyki prądowo-napięciowe $I-U$ zostały uzyskane dla czasów 10s , 100s , 1000s oraz dla stanu stabilizacji t_s (ang. *steady-state*), po przyłożeniu pola elektrycznego o wartości 5kV/cm , 15kV/cm oraz 20kV/cm . Pomiary zostały wykonane na próbce referencyjnej S1 za pomocą elektrometru Keithley 6517A.

Rysunek 2.35 prezentuje krzywe uzyskane z pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych. Jak widać z tego rysunku, prawo Ohma zostało zachowane dla niskich wartości pola elektrycznego oraz zakres jego stosowania zależy od temperatury. Przy wyższych polach elektrycznych występuje odstępstwo od tego prawa. Krzywe $I(U)$ składają się z czterech liniowych fragmentów: 1) zachowanie prawa Ohma $I \sim U$; 2) odstępstwo od prawa Ohma $I \sim U^2$; 3) odstępstwo od prawa Ohma $I \sim U^4$; 4) odstępstwo od prawa Ohma $I \sim U^6$. Nachylenie krzywych uzyskano w oparciu o liniowe dopasowania (zakresami), wyników prezentowanych na wykresach $I(U)$ (rys. 2.35d) [83].



Rysunek 2.35: Krzywe $I(U)$ uzyskane dla różnych czasów w temperaturach 150, 170 i 210°C [83]

Zgodnie z prawem prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym (ang. *space charge limited currents*, SCLC) [142] defekty na powierzchni ziaren prowadzą do „głębokich” stanów pułapek, w których uwieszone nośniki ładunku zostają wzbudzone

poprzez przyłożone pole elektryczne oraz energię termiczną.

Dla wyższych pól elektrycznych, wzrost płynącego przez próbkę prądu zachodzi gwałtownie (zgodnie z zależnością $I \sim U^\alpha$, $\alpha = 1, 2$ [142]). Koncentracja nadmiarowych nośników ładunku w przypadku wysokich pól elektrycznych jest większa niż w stanie równowagi termicznej. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta również równowagowa koncentracja ładunków (dziur i elektronów). Prowadzi to do przesunięcia momentu pojawienia się prądów związanych z ładunkiem przestrzennym (SCLC) do obszaru charakteryzującego się wyższą wartością natężenia pola elektrycznego [83]. Widać to wyraźnie na rysunku rys. 2.35d. Gdy pole elektryczne osiągnie wartość do wypełnienia pułapek (ang. *trap-filled limited*), natężenie prądu wzrasta jeszcze gwałtowniej niż poprzednio, a charakterystyki prądowo-napięciowe zależą od rozkładu pułapek ($I \sim U^n$, $n = 2, 4, 6, \dots$). Prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym (SCLC) pojawiają się, gdy elektrody mają zdolność wstrzykiwania elektronów do pasma przewodnictwa lub dziur do pasma walencyjnego materiału. Przy niskim przyłożonym polu elektrycznym, wstrzykiwanie ładunków do próbki jest słabe i prawo Ohma jest spełnione. Jednak przy dużym polu elektrycznym ładunki są wstrzykiwane do próbki. Wraz ze wzrostem temperatury, zakres pola elektrycznego, przy którym zachowane jest prawo Ohma, przesuwa się w stronę wyższych wartości. Wartość napięcia, przy którym zachodzi przejście pomiędzy zachowaniem określonym prawem Ohma a prawem SCLC wyraża wzór [103, 104]:

$$V_{SCLC} = \frac{ed^2n}{2\varepsilon\varepsilon_0\theta}, \quad (2.10)$$

gdzie e - ładunek elektronu, ε_0 - przenikalność elektryczna próżni, ε - przenikalność elektryczna materiału, n - równowaga termiczna gęstości wolnych nośników, θ - współczynnik określający stopień pułapkowania ładunku, opisany wzorem:

$$\theta = \frac{n}{n_t} = \frac{N_c}{gN_t} \exp\left(\frac{E_t - E_c}{k_B T}\right) = \frac{N_c}{gN_t} \exp\left(\frac{-E_t}{k_B T}\right), \quad (2.11)$$

gdzie n_t - gęstość spólapkowanych ładunków, N_c - gęstość stanów w paśmie przewodzenia, N_t - gęstość pułapek, $g = 2$ - współczynnik degradacji, E_t - energia pułapek poniżej krawędzi pasma przewodzenia E_c . Z wzorów 1.25 i 2.10 otrzymujemy wyrażenie na θ :

$$\theta = \frac{d^2\sigma}{2\varepsilon\varepsilon_0\mu V_{SCLC}}. \quad (2.12)$$

Z powyższej zależności określono współczynnik θ dla temperatury 150°C - poniżej T_d oraz dla 210°C - powyżej T_d , których wartości wynoszą odpowiednio $4,84 \times 10^{-4}$ i $1,74 \times 10^{-4}$. Wartości te są zgodne z wartościami uzyskanymi dla innych perowskitów [143–145].

Gdy wartość pola elektrycznego jest bardzo wysoka, poziom Fermiego przechodzi przez poziom pułapek, w wyniku czego wszystkie pułapki zostają zapełnione, co powoduje gwałtowny wzrost prądu płynącego przez próbkę. Wartość napięcia, przy którym ta sytuacja zachodzi nazywana jest *napięciem ograniczonym wypełnionymi pułapkami* (ang. *traps-filled limit voltage*, V_{TFL}) i opisana wzorem (1.44). Wartości napięć V_{SCLC} oraz V_{TFL} dla badanych temperatur przedstawia tabela 2.7 [83].

Na podstawie wzoru (1.44) obliczona została gęstość objętościowa pułapek N_t , następnie przy pomocy wzoru (2.11) wyznaczono energię stanów pułapkowania E_t dla kilku temperatur, co przedstawia tabela 2.8.

Tabela 2.7: Wartości napięć V_{SCLC} i V_{TFL} dla ceramiki NBT w temperaturach 150, 170 i 210°C [83]

| T [°C] | 150 | 170 | 210 |
|------------|-----|-----|-----|
| V_{SCLC} | 40 | 60 | 68 |
| V_{TFL} | 130 | 120 | 114 |

Tabela 2.8: Gęstość pułapek N_t , energia pułapkovania E_t poniżej krawędzi pasma przewodzenia i współczynnik θ ceramiki NBT w temperaturach 150, 170, 210°C [83]

| T [°C] | 150 | 170 | 210 |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| N_t [m^{-3}] | $8,78 \times 10^{20}$ | $1,15 \times 10^{21}$ | $1,20 \times 10^{21}$ |
| E_t [eV] | 0,86 | 0,92 | 1,01 |
| θ | $4,84 \times 10^{-4}$ | $2,96 \times 10^{-4}$ | $1,74 \times 10^{-4}$ |

Czas przemieszczania się (dyfuzji) ładunków z jednej elektrody do drugiej można określić, biorąc pod uwagę ich proces pułapkovania. W materiale perowskitowym może znajdować się $10^{23} - 10^{25} m^{-3}$ wakansji tlenowych, które są jednym z centrów pułapkovania. Aktywny przekrój S dla pułapkovania elektronów przez te wakansje wynosi $10^{-18} m^2$ [89]. Średnia droga swobodna dla pułapkovania wynosi $\lambda = \frac{1}{n \cdot S} = 10^{-5} - 10^{-7} m$. Zatem, ładunek jest wielokrotnie pułapkovany zanim przebędzie drogę równą grubości próbki. Czas przemieszczania się ładunków (dyfuzji elektronów) może być wyznaczony za pomocą równania:

$$t = \frac{\tau d^2}{\lambda^2}, \quad (2.13)$$

gdzie τ - czas przebywania ładunku w pułapce o głębokości E_t , określony wzorem:

$$\frac{1}{\tau} = S N_c v \exp\left(\frac{-E_t}{k_B T}\right), \quad (2.14)$$

gdzie v to termiczna prędkość ładunku. Biorąc do obliczeń następujące wartości: $d = 0,00017 m$, $v = 10^5 m/s$, $N_c = 1,56 \times 10^{28} m^{-3}$, $E_t = 0,86; 0,92; 1,01 eV$ odpowiednio dla temperatur 150, 170 i 210°C otrzymano czas przemieszczania ładunków $t = 10^{-1} - 10^3 s$, który jest zależny od liczby defektów znajdujących się w materiale. Poza wakansjami tlenowymi istnieją również inne centra pułapkovania, dlatego oszacowany czas przemieszczania jest czasem przybliżonym [83].

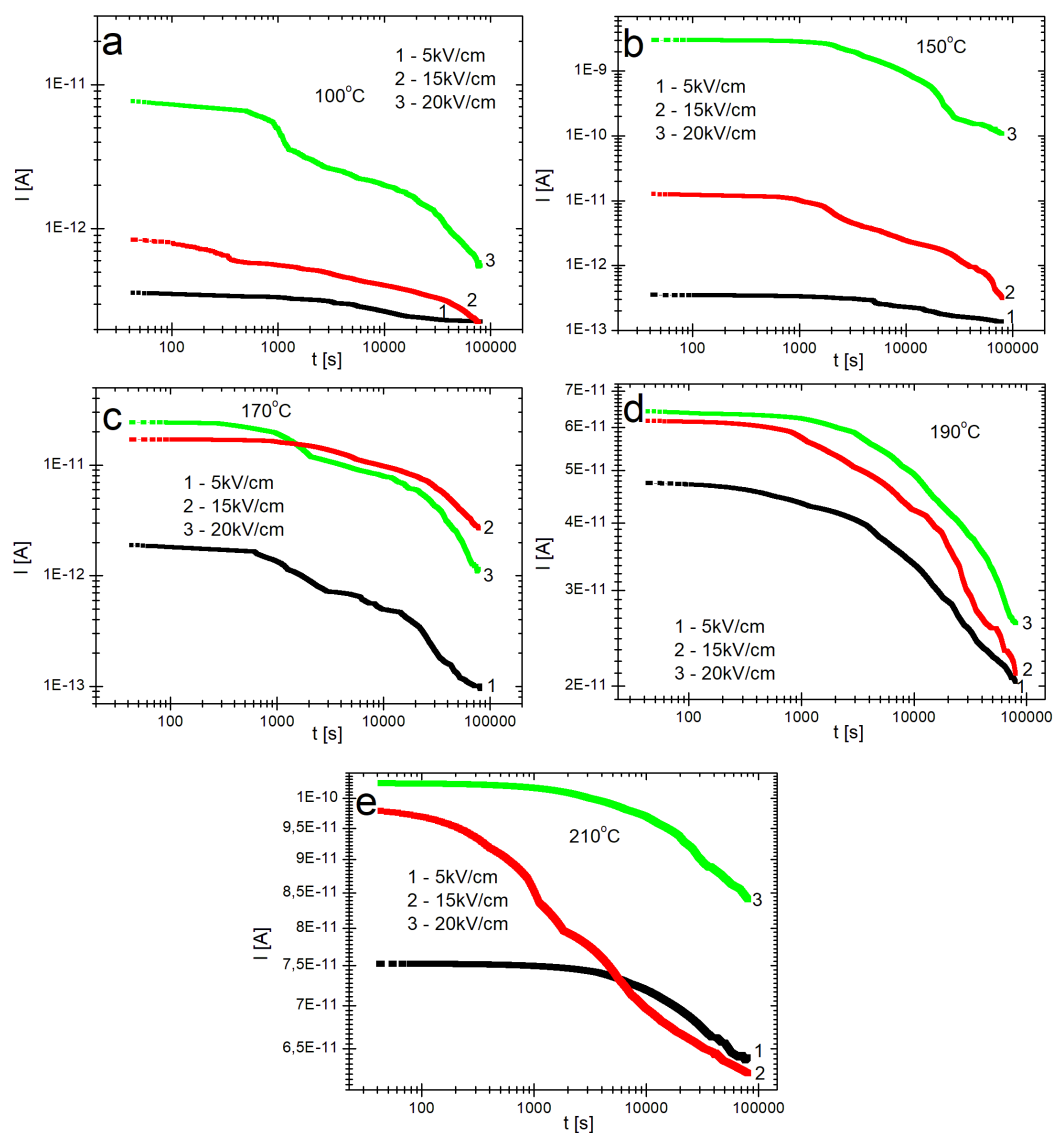
2.12 Wyniki badań prądów polaryzacji i depolaryzacji

2.12.1 Wyniki badań prądów ładowania

Pomiar prądów ładowania (polaryzacji) wykonano za pomocą elektrometru Keithley 6517A. Pomiary te, wymagają precyzyjnej stabilizacji temperatury, aby uniknąć wpływu piroprądów. Podczas pomiarów osiągnięto stabilizację temperatury $0,001^{\circ}\text{C}$. Dokonywano pomiaru prądu płynącego przez próbkę z przyłożonym polem elektrycznym o natężeniu 5kV/cm , 15kV/cm i 20kV/cm . Prądy ładowania zmierzono dla próbki S1 (przygotowanej w ten sam sposób jak do badań charakterystyk prądowo-napięciowych).

Na rysunku 2.36 przedstawiono wyniki pomiarów prądów ładowania w wybranych temperaturach, uzyskane przy przyłożonym polu o natężeniu 5kV/cm , 15kV/cm i 20kV/cm . Otrzymane dane pokazują, że czas „nasylenia” polaryzacji zależy zarówno od natężenia przyłożonego pola elektrycznego, jak i od temperatury. Przykładając pole elektryczne o niskim natężeniu, stan nasycenia polaryzacji uzyskuje się po długim czasie (około 65000 s), natomiast dla pola o natężeniu $E = 20\text{kV/cm}$ efekt nasycenia polaryzacji uzyskano po czasie ok. 40000 s. Należy pamiętać, że pole elektryczne w materiale ferroelektrycznym wywołuje zmianę ustawienia domen oraz przemieszczanie swobodnych i/lub zlokalizowanych ładunków. Zmiana ułożenia domen wynika z ruchu domen i/lub ścian domenowych oraz tworzenia się nowych domen [83], a na szybkość tych procesów ma wpływ temperatura oraz natężenie pola elektrycznego. Im niższe natężenie pola elektrycznego, tym dłużej zachodzi orientacja domen w zewnętrznym polu elektrycznym, a zatem proces polaryzacji [146].

Wraz z upływem czasu, liczba swobodnych ładunków zmniejsza się, ze względu na proces ich lokalizacji wywołany wychwytywaniem i ekranowaniem ładunku. Powoduje to relaksację materiału dążącego do stanu równowagi. W stanie równowagi, przez próbkę płynie jedynie prąd związany z przewodnictwem stałoprądowym. Po przyłożeniu pola elektrycznego (zanim próbka osiągnie stan równowagi), przez próbkę płyną różne prądy przejściowe (np. prąd związany z występowaniem w materiale ładunku przestrzennego, który raczej szybko zanika) [147]. Jeżeli prąd chwilowy związany jest z ruchem domen/ścian domenowych, to do jego zaniku dochodzi wolno (zwłaszcza przy małych natężeniach pól). W dostatecznie długim czasie, całkowity prąd chwilowy jest spowodowany szybkością ruchu domen/ścian domenowych [83].



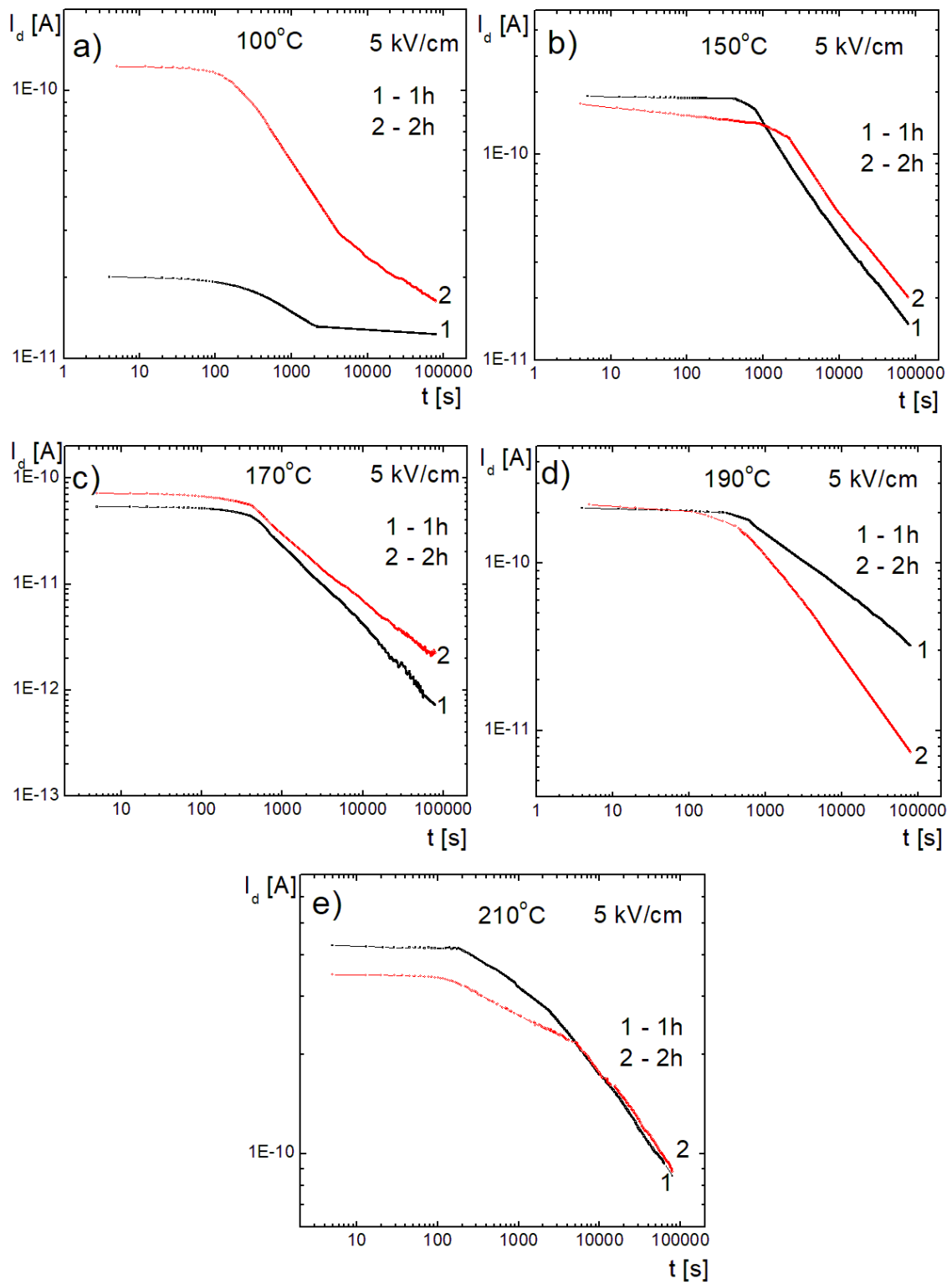
Rysunek 2.36: Zależność prądów ładowania od czasu dla próbki S1 spolaryzowanej polem elektrycznym o natężeniu 5kV/cm, 15kV/cm i 20kV/cm w różnych temperaturach [83]

2.12.2 Wyniki badań prądów rozładowania

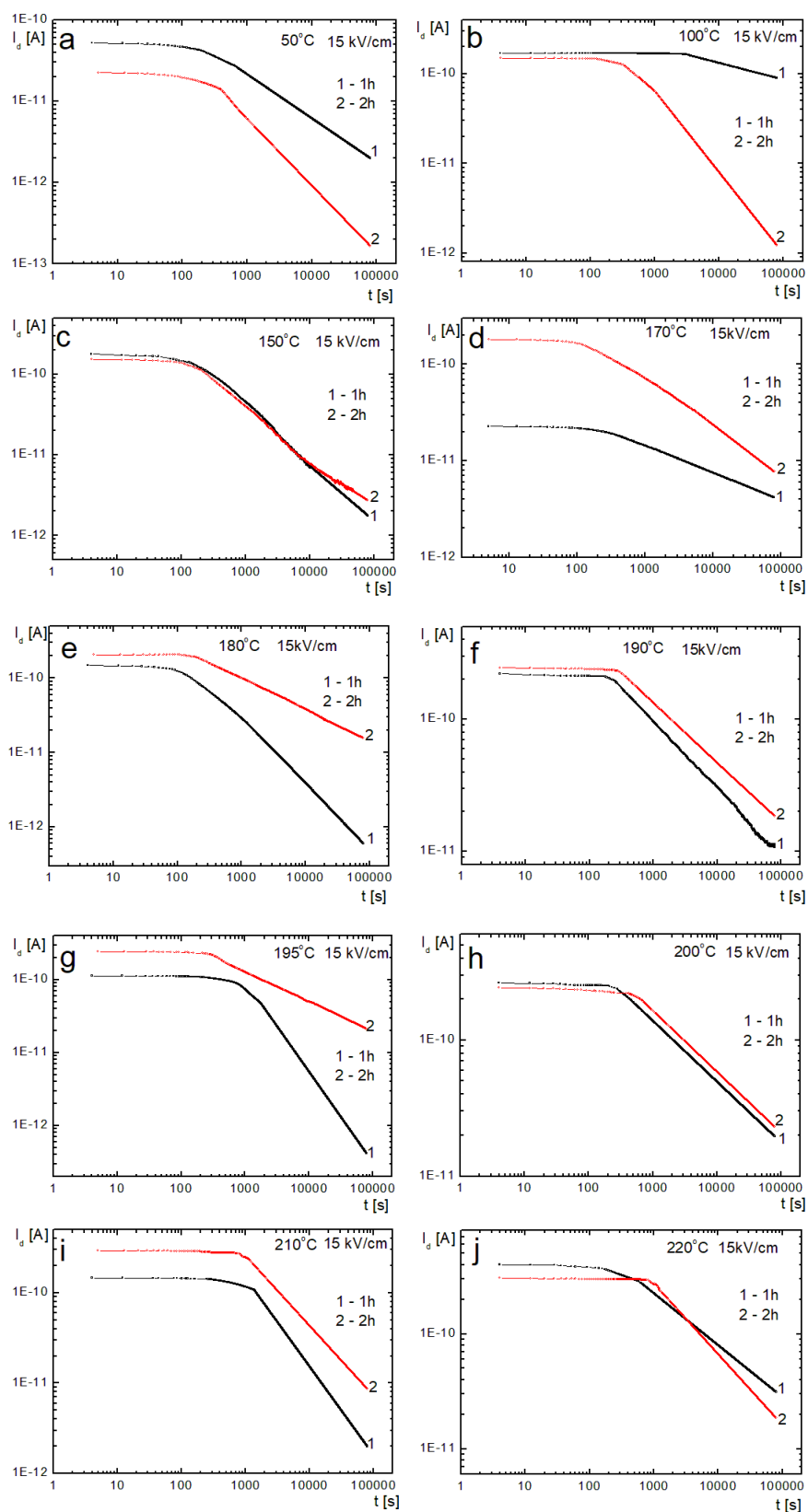
Prądy depolaryzacji zostały zmierzone przy pomocy programowalnego elektrometru Keithley 6517A. Aby uniknąć wpływu piroprądów na wyniki pomiaru, wymagana była precyzyjna stabilizacja temperatury. Tak jak w przypadku pomiaru prądów ładowania, osiągnięto stabilizację temperatury na poziomie $0,001^{\circ}\text{C}$. Próbka została spolaryzowana polem elektrycznym o natężeniu 5kV/cm , 15kV/cm oraz 20kV/cm przez 1 i 2 godziny w wybranych temperaturach. Następnie została ona zwarta przez krótki czas, po czym rozpoczęto pomiar prądów depolaryzacji. Warunki eksperymentu pozwoliły na rozpoczęcie pomiaru 5 sekund po zwarcu. Po każdym pomiarze próbkę podgrzewano do temperatury 550°C [109]. Badaniu prądów rozładowania (depolaryzacji) poddano próbkę referencyjną S1 (przygotowanej w ten sam sposób jak do badań charakterystyk prądowo-napięciowych i prądów ładowania).

Rysunki 2.37 i 2.38 prezentują czasową zależność prądów rozładowania zmierzoną dla różnych temperatur, natężeń przykładanych pól i czasów. Jak widać z rysunków, gdy materiał znajduje się w fazie ferroelektrycznej, w obrazie krzywych rozładowania można wyróżnić dwie składowe charakteryzujące się różnymi kątami nachylenia: 1) prąd związany z polaryzacją, który zanika w wyniku reorientacji domen, 2) prąd będący wynikiem innego rodzaju polaryzacji, np. dipolowej, jonowej, elektronowej [83]. Przy czym, analiza otrzymanych wyników pokazała, że w zakresie temperatur współistnienia faz romboedrycznej i tetragonalnej dla pola o niskim natężeniu, krzywe te składają się z trzech części (rys. 2.38). Takie zachowanie jest spowodowane występowaniem w tym zakresie temperatur obszarów polarnych oraz pojawieniem się dodatkowych centrów „pułapkowania” ładunków (np. granice międzyfazowe w obszarze współistnienia faz romboedrycznej i tetragonalnej). W NBT mogą pojawić się zlokalizowane stany (centra potencjału) różnego pochodzenia. Wolne ładunki i ładunki wstrzykiwane z elektrod (przy polach elektrycznych o wysokim natężeniu), mogą zostać uwięzione przez te centra. Ponadto, oddziaływania defektów punktowych związanych z niedoborem tlenu, mogą prowadzić do pojawienia się ich długozasięgowego uporządkowania [148]. W przypadku pola o większym natężeniu, obszary polarne mogą przekształcać się na powrót w domenowo-podobne struktury, ze względu na ich stabilność do temperatury ok. 280°C [83, 109]. Po odłączeniu pola elektrycznego następuje losowe uporządkowanie domen, a ładunki uwięzione na ścianach domen, defektach punktowych czy dyslokacjach, zostają uwolnione. Oznacza to, że próbka uległa depolaryzacji, a prąd, który przez nią przepływa jest prądem depolaryzacji [149]. Migracja nośników ładunku pomiędzy centrami potencjału może być ważnym mechanizmem transportu nośników zarówno dla procesu polaryzacji i depolaryzacji, jak i procesu przewodnictwa elektrycznego [83].

Jak wykazały obliczenia, zmiana prądów depolaryzacji zachodzi zgodnie z zależnością (1.52). W początkowym etapie procesu depolaryzacji wykładnik $s < 1$, a w końcowym $s > 1$. Dla małej wartości pola polaryzacji, s zmniejsza się wraz ze wzrostem czasu polaryzacji, co charakteryzuje się malejącym nachyleniem liniowych części wykresów $\log I_d(\log t)$. Dla wyższej wartości pola polaryzacji, s wzrasta - nachylenie liniowych części wykresów $\log I_d(\log t)$ wzrasta. Wraz ze wzrostem wartości pola polaryzacji, s nieznacznie rośnie. Podobną zależność funkcyjną obserwujemy dla temperatur - gdy rośnie temperatura rośnie również s , szczególnie jest to widoczne w końcowym etapie procesu rozładowania. Wzrost temperatury powoduje również skrócenie czasu τ_p związanego z pośrednim obszarem pomiędzy nachyleniem krzywych $I_d(t)$, gdy $s < 1$ i gdy $s > 1$, w zakresie występowania fazy ferroelektrycznej.

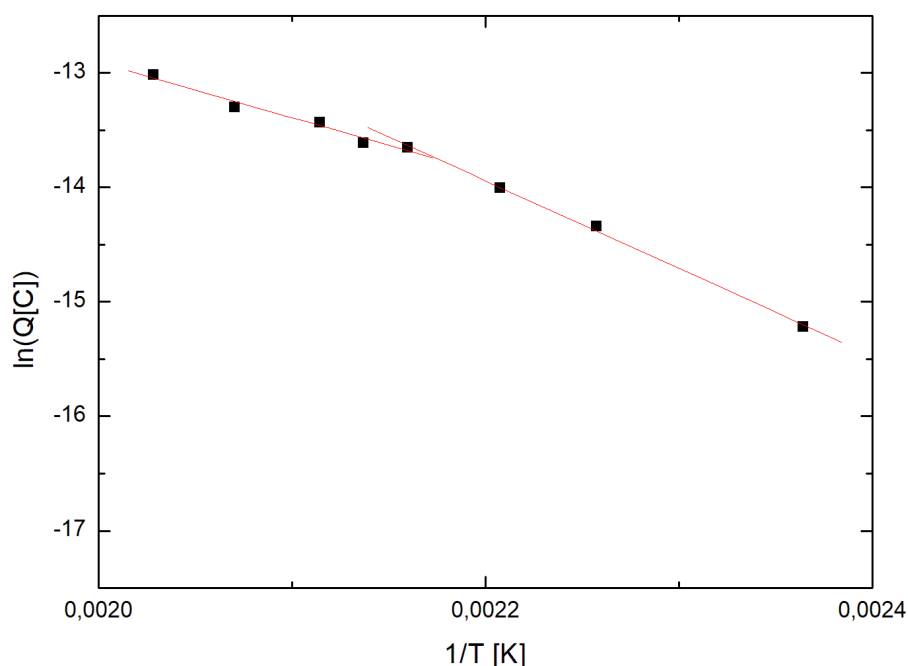


Rysunek 2.37: Zależność prądów rozładowania od czasu dla próbki S1 spolaryzowanej polem elektrycznym o natężeniu 5kV/cm w czasie 1h i 2h w różnych temperaturach [109]



Rysunek 2.38: Zależność prądów rozładowania od czasu dla próbki S1 spolaryzowanej polem elektrycznym o natężeniu 15kV/cm w czasie 1h i 2h w różnych temperaturach [109]

Wykreślenie zależności $\ln Q - 1/T$ pozwoliło obliczyć całkowity ładunek depolaryzacji Q (rys. 2.39). Energia aktywacji uzyskana w oparciu o dane przedstawione na tym rysunku, w zakresie temperatur od pokojowej do 190°C (tj. w obszarze występowania fazy ferroelektrycznej) wynosi $0,29 \pm 0,02\text{eV}$. W zakresie współistnienia faz romboedrycznej i tetragonalnej ($190^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$) wartość energii aktywacji jest równa $0,48 \pm 0,02\text{eV}$. Obserwowany wzrost wartości energii aktywacji jest spowodowany pojawieniem się nowych poziomów energetycznych, w wyniku zmiany w strukturze materiału [83, 109].



Rysunek 2.39: Zależność $\ln Q(1/T)$ dla próbki S1 polaryzowanej polem o natężeniu 15kV/cm przez $2h$ [109]

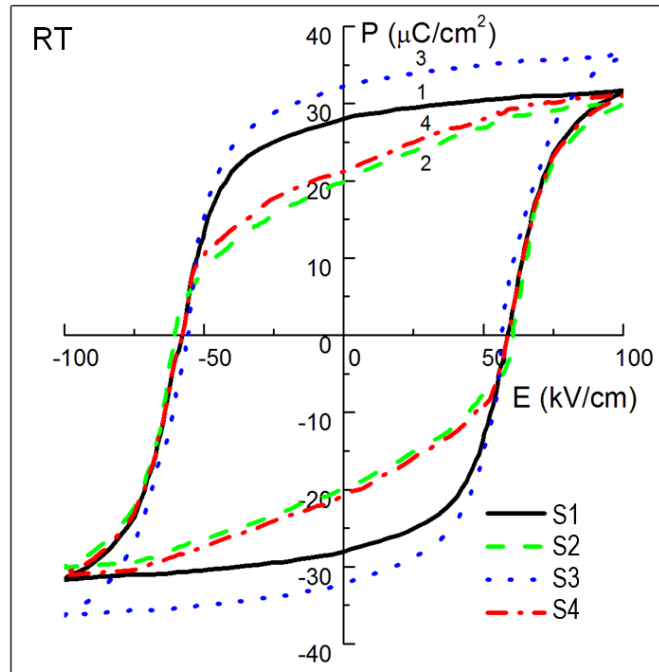
Występowanie długotrwałych prądów depolaryzacji w obszarze współistnienia faz romboedrycznej i tetragonalnej, powyżej temperatury T_d , wynika głównie z losowego zorientowania stabilnych romboedrycznych obszarów polarnych, które zostały uporządkowane przez pole elektryczne, jak również w wyniku uwolnienia ładunków uwięzionych w tych obszarach i na granicach międzyfazowych [109].

2.13 Wyniki badań właściwości ferroelektrycznych

Wyniki badań pętli histerezy elektrycznej

Badania właściwości ferroelektrycznych badanych próbek przeprowadzono przy pomocy mostka Sawyer'a-Tower'a w temperaturze pokojowej oraz w zakresie temperatur $180^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$ w atmosferze powietrza. Do badań ferroelektrycznych przygotowane zostały próbki o wymiarach ok. $2 \times 3\text{mm}$ i grubości ok. $0,15\text{mm}$, z obu stron wyszlifowane i pokryte srebrną pastą.

Uzyskane z pomiaru pętle histerezy elektrycznej w temperaturze pokojowej pokazano na rysunku 2.40. Dla wszystkich badanych próbek otrzymane pętle są nasycone, co jest charakterystyczne dla stanu ferroelektrycznego. Pole koercji E_c dla badanych próbek ma w przybliżeniu takie samo natężenie ($\sim 60\text{kV/cm}$). Polaryzacja resztkowa P_r jest najniższa dla próbek S2 oraz S4 ($\sim 20 - 22\mu\text{C/cm}^2$), natomiast najwyższa dla próbki S3 ($\sim 32,5\mu\text{C/cm}^2$) [121].



Rysunek 2.40: Pętle histerezy elektrycznej dla badanych próbek NBT w temperaturze pokojowej [121]

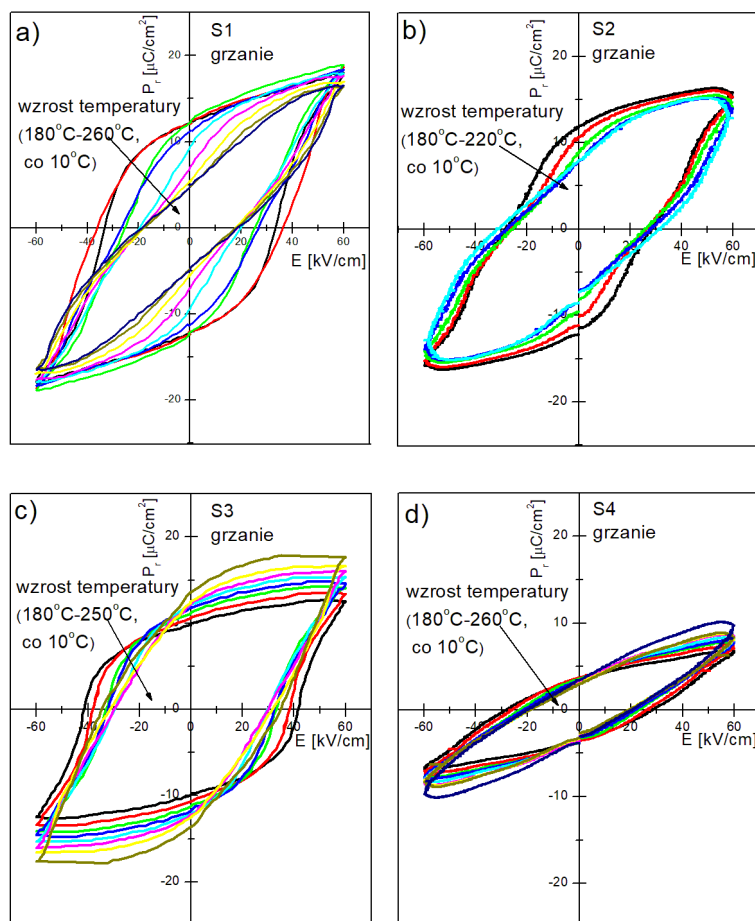
Rysunek 2.41 przedstawia pętle histerezy elektrycznej otrzymane w zakresie temperatur $180 - 260^{\circ}\text{C}$. W przypadku próbki S1 (rys. 2.41a) pętle uzyskane w temperaturach $180 - 200^{\circ}\text{C}$ są dobrze wykształcone (nasycone) a pole koercji jest na poziomie ok. $32 - 35\text{kV/cm}$, natomiast polaryzacja resztkowa P_r osiąga wartość ok. $12\mu\text{C/cm}^2$. Wraz ze wzrostem temperatury zarówno pole koercji E_c jak i P_r zmniejszają się, a kształt pętli ulega stopniowemu zniekształceniu, co wyraźnie widać dla pętli uzyskanej w temperaturze 260°C . Pętle uzyskane dla próbki S2 (rys. 2.41 b) przy temperaturach $180 - 190^{\circ}\text{C}$ podobnie jak dla próbki S1 są dobrze wykształcone. Jednak wraz ze wzrostem temperatury ulegają systematycznemu „zaokrągleniu” (ang. *rounded*). Polaryzacja resztkowa zmniejsza się przy tym z około $12\mu\text{C/cm}^2$ do ok. $7\mu\text{C/cm}^2$. Z kolei zmiana temperatury wydaje się nie mieć wpływu na pole koercji, które ma wartość ok. 30kV/cm . Pętle uzyskane dla próbki S3 zachowują

się inaczej (rys. 2.41 c) niż w przypadku dwóch wcześniejszych próbek. Jak widać na rysunku 2.41c pozostają one dobrze wykształcone aż do temperatury 220°C , powyżej której charakter tych pętli powoli zaczyna się zniekształcać, chociaż stan nasycenia jest widoczny nawet w temperaturze 260°C .

Wraz z dalszym wzrostem temperatury pole koercji zmniejsza się (z ok. 41kV/cm do ok. 30kV/cm), a wartość polaryzacji reszkowej rośnie z $10\mu\text{C/cm}^2$ do $12\mu\text{C/cm}^2$.

Pętłe histerezy elektrycznej uzyskane dla próbki S4 (rys. 2.41 d) nie wykazują stanu nasycenia. Pętłe te są wąskie, z praktycznie stałą wartością polaryzacji reszkowej $P_r \approx 3\mu\text{C/cm}^2$ dla wszystkich badanych temperatur. Wzrost temperatury jednak sprawia, że pole koercji zmniejsza się z ok. 30kV/cm do ok. 20kV/cm .

Można powiedzieć, iż zniekształcanie pętli jest spowodowane zachodzącym w materiale procesem depolaryzacji. Wraz ze wzrostem temperatury, pętłe zniekształcają się coraz bardziej, aż ostatecznie stają się bardzo wąskie (ang. *slim*). Takie zjawisko charakterystyczne jest dla stanu relaksorowego. Natomiast obserwowanie występujących pętli histerezy w temperaturach powyżej T_d wskazuje zgodnie z [135, 150–152], że w tym zakresie temperatur nadal istnieją stabilne obszary polarne [127].



Rysunek 2.41: Pętłe histerezy elektrycznej dla badanych próbek NBT w wysokich temperaturach: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4 [127]

Wyniki badań właściwości piroelektrycznych

Do badań właściwości piroelektrycznych przygotowano próbki w ten sam sposób, jak do badań pętli histerezy elektrycznej. Badania zostały przeprowadzone za pomocą elektrometru Keithley 6517A.

Rysunek 2.42 prezentuje wykres zależności polaryzacji resztkowej od temperatury uzyskany z pomiarów piroelektrycznych, który pozwala prześledzić proces depolaryzacji. Badania te zostały przeprowadzone w atmosferze powietrza. Przed Przyściapieniem do pomiarów próbki wygrzano do temperatury 550°C , kolejno podczas schładzania, w temperaturze 250°C do próbki zostało przyłożone pole elektryczne o natężeniu $30\text{kV}/\text{cm}$, a następnie schładzano do temperatury pokojowej. Po zwarciu próbki, przeprowadzono pomiar prądu piroelektrycznego metodą quasistatyczną, podgrzewając ją z prędkością $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperatury 300°C . Polaryzacja resztkowa zachowana jest dla temperatur znacznie wyższych niż temperatura depolaryzacji (rys. 2.42), co świadczy o sygnalizowanym wyżej istnieniu obszarów polarnych: współlistnieniu faz romboedrycznej (ferroelektrycznej) i tetragonalnej. Próbka S3 ma najwyższą wartość polaryzacji resztkowej.

Tabela 2.9 przedstawia charakterystyczne temperatury procesu depolaryzacji. Jak widać z przedstawionych w tabeli danych, proces depolaryzacji dla wszystkich próbek kończy się w prawie tym samym zakresie temperaturowym, co sugeruje, że w szerokim zakresie temperatur, powyżej T_d , występują nadal domeny oraz polaryzacja resztkowa. Wyznaczone na podstawie badań piroelektrycznych dane (rys. 2.42 i tabela 2.9) wyróżniają trzy charakterystyczne temperatury (zakresy temperatur) badanego materiału. Otrzymane wyniki wskazują, że próbka S3 ma najwyższą polaryzację resztkową (co potwierdzają pomiary pętli histerezy) oraz najwyższą temperaturę depolaryzacji [127].

Tabela 2.9: Temperatury procesu depolaryzacji dla badanych próbek ceramiki NBT

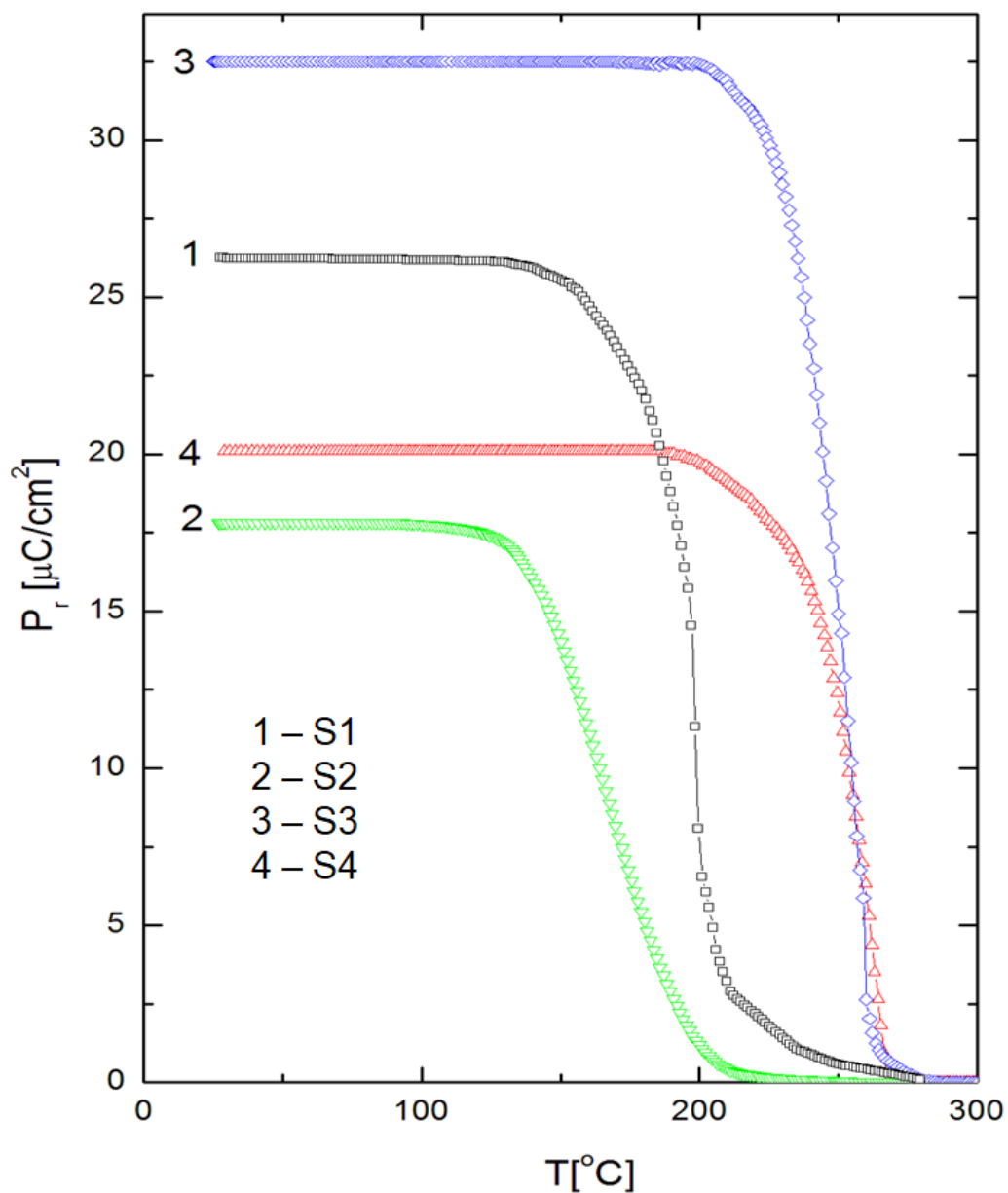
| Próbki | Temperatury procesu depolaryzacji [$^{\circ}\text{C}$] | | |
|--------|--|-------------------|---------|
| | Start | Najszybsza zmiana | Koniec |
| S1 | 180 | 200 | 280-300 |
| S2 | 135 | 165 | 260-300 |
| S3 | 200 | 260 | 285-290 |
| S4 | 190 | 262 | 275-300 |

Wyniki badań właściwości piezoelektrycznych

Do badań piezoelektrycznych wykorzystano próbkę postaci „pręta” o wymiarach ok. $3 \times 1 \times 0,5$ mm. Pomiar wykonano metodą rezonansu-antyrezonansu opisaną w rozdziale 1.6.11 (Badania piezoelektryczne) przy pomocy mostka GW 821 LCR.

Chociaż proces polaryzowania próbek odbywał się w identycznych warunkach, to należy się spodziewać, że stopień spolaryzowania próbki S4, był najniższy z uwagi na najwyższą wartość przewodnictwa elektrycznego tej próbki. Spostrzeżenie to znajduje potwierdzenie w jej parametrach piezoelektrycznych (są najniższe, tab. 2.10).

Badania temperaturowe właściwości piezoelektrycznych (tab. 2.11) próbek S1 (referencyjnej) i S3 (poddanej dodatkowemu 3-krotnemu spiekaniu) potwierdzają obserwacje poczynione w trakcie pomiarów ich właściwości piroelektrycznych, tzn.



Rysunek 2.42: Wykres zależności polaryzacji resztkowej od temperatury dla badanych próbek NBT uzyskany z badań piroelektrycznych [121]

Tabela 2.10: Parametry piezoelektryczne badanych próbek w temperaturze pokojowej

| Próbki | Temperatura pokojowa | |
|--------|-----------------------------|--------------|
| | d_{33} [$\frac{pC}{N}$] | k_{33} [%] |
| S1 | 85 | 23 |
| S2 | 70 | 20 |
| S3 | 101 | 31 |
| S4 | 69 | 18 |

proces depolaryzacji próbki S3 zachodzi w wyższej temperaturze niż próbki S1. Temperaturowy zakres pracy próbki S3 jest o ok. $15^{\circ}C$ szerszy niż dla próbki S1. Ponadto próbka S3 ma najwyższe parametry piezoelektryczne.

Tabela 2.11: Parametry piezoelektryczne badanych próbek S1 i S3 w różnych temperaturach

| Temperatura [$^{\circ}C$] | Próbka S1 | | Próbka S3 | |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|
| | d_{33} [$\frac{pC}{N}$] | k_{33} [%] | d_{33} [$\frac{pC}{N}$] | k_{33} [%] |
| 20 | 85 | 23 | 101 | 31 |
| 30 | 85 | 23 | 101 | 31 |
| 40 | 85,5 | 23 | 101 | 31 |
| 50 | 85 | 22,5 | 101,5 | 31 |
| 60 | 84 | 22,5 | 101 | 31 |
| 70 | 84,5 | 22,5 | 102 | 31,5 |
| 80 | 85 | 22 | 100 | 31 |
| 90 | 84 | 23 | 100 | 31 |
| 100 | 84,5 | 23 | 101 | 31 |
| 110 | 85 | 22,5 | 102 | 31,5 |
| 120 | 85,5 | 23 | 102 | 31 |
| 130 | 85,5 | 23 | 101,5 | 30,5 |
| 140 | 85 | 22 | 102 | 30,5 |
| 150 | 86 | 23 | 102 | 31 |
| 160 | 86,5 | 23 | 101 | 31 |
| 170 | 85 | 22 | 101,5 | 31 |
| 180 | 45 | 19 | 102 | 30,5 |
| 190 | 15 | 10 | 103,5 | 31 |
| 200 | 5 | 4 | 50 | 21 |
| 210 | 0 | 0 | 20 | 10 |
| 220 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 230 | 0 | 0 | 0 | 0 |

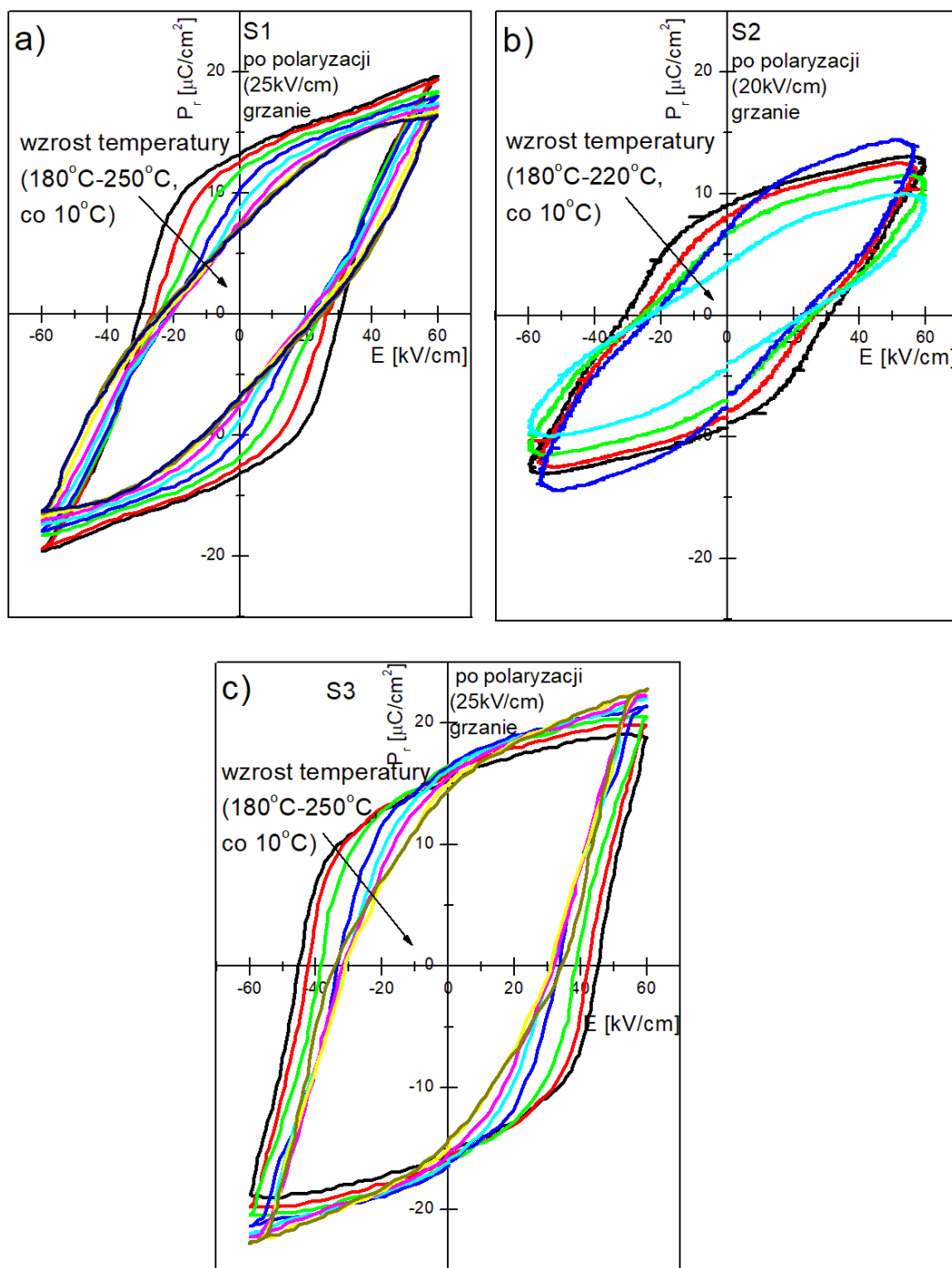
Zwraca uwagę stosunkowo szeroki temperaturowy zakres stabilności właściwości piroelektrycznych i piezoelektrycznych (odpowiednio do 180 i 200 $^{\circ}C$ dla próbki S1 i S3).

2.13.1 Wyniki badań właściwości ferroelektrycznych dla próbek spolaryzowanych

Celem dogłębnego poznania właściwości ferroelektrycznych badanych próbek, wykonano badania pętli histerezy elektrycznej dla próbek spolaryzowanych. (Polaryzację próbek wykonano zgodnie z opisem zamieszczonym w rozdziale 2.3 z przyłożeniem stałego pola elektrycznego o natężeniu $25kV/cm$ oraz $20kV/cm$ (dla próbki S2)).

Kształt pętli histerezy dla próbek spolaryzowanych (rys. 2.43) i niespolaryzowanych (rys. 2.41a, b i c) jest podobny. Ewolucja pętli histerezy wraz z temperaturą wskazuje na zakłócenie uporządkowania ferroelektrycznego, które prowadzi do zmiany stanu ferroelektrycznego w relaksorowy. Dla spolaryzowanych próbek S1 i S3 wartość polaryzacji resztkowej jest wyższa ($P_r \approx 13\mu C/cm^2$ dla próbki S1 oraz $P_r \approx 15\mu C/cm^2$ dla próbki S3) od wartości P_r dla próbek niespolaryzowanych, co głównie spowodowane jest procesem polaryzacji, który zwiększył uporządkowanie domen. W przypadku próbki S2 wartość $P_r \approx 10\mu C/cm^2$ jest mniejsza dla próbki spolaryzowanej niż dla próbki niespolaryzowanej.

Pole koercji dla próbek S1 i S2 po polaryzacji zmniejsza się, natomiast w przypadku próbki S3, E_c nieznacznie rośnie. Pętle histerezy dla spolaryzowanych próbek S1 i S3 zaczynają zniekształcać się w wyższych temperaturach niż dla próbek niespolaryzowanych (ok. $220^\circ C$ dla spolaryzowanej próbki S1 oraz ok. $230 - 240^\circ C$ dla spolaryzowanej próbki S3) [127], a w przypadku próbki S2 pętle zarówno dla stanu spolaryzowania jak i niespolaryzowania zaczynają się zniekształcać przy temperaturze ok. $200^\circ C$. Pętle dla tej próbki powyżej T_d oprócz zniekształcenia i zwężenia stopniowo „zaokrąglają” się. Z kolei próbki S1 i S3 tracą wolniej stan nasycenia.

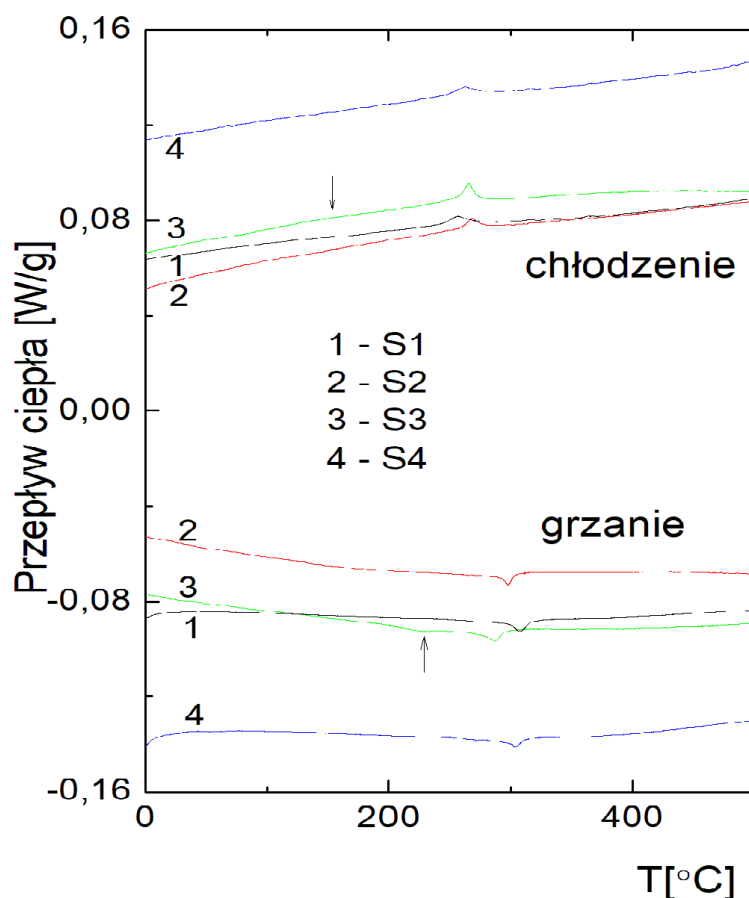


Rysunek 2.43: Pętle histerezy elektrycznej dla spolaryzowanych próbek NBT w wysokich temperaturach: a) dla próbki S1 po polaryzacji $25 \text{ kV}/\text{cm}$, b) dla próbki S2 po polaryzacji $20 \text{ kV}/\text{cm}$, c) dla próbki S3 po polaryzacji $25 \text{ kV}/\text{cm}$ [127]

2.14 Wyniki badań kalorymetrycznych

Badania kalorymetryczne wykonano techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *Differential Scanning Calorimetry* - DSC) z wykorzystaniem aparatury Netzch DSC F3 Maia. Zastosowana aparatura umożliwiała wykonanie pomiaru w zakresie temperatur od -150°C do 400°C w atmosferze argonu z prędkością przepływu 30ml/min , na prostopadłościennych próbkach o wymiarach ok. $3,5 \times 3,5 \times 1,5\text{ mm}$ i masie minimalnej 10 mg. Dane pomiarowe zbierane były w procesie grzania i chłodzenia ze stałą szybkością 10°C/min .

Uzyskane z przeprowadzonego pomiaru wyniki przedstawiono na rysunku 2.44. Na krzywych DSC(T) uzyskanych wyraźnie widać efekty cieplne zarówno w procesie grzania jak i chłodzenia [121].



Rysunek 2.44: Krzywe skaningowej kalorymetrii różnicowej dla badanych próbek NBT w grzaniu i chłodzeniu [121]. Strzałki wskazują lokalne słabo widoczne anomalie krzywych DSC(T) dla próbki S3

W procesie grzania efekty cieplne występują w temperaturach 296°C , 307°C , 285°C oraz 302°C odpowiednio dla próbek S1, S2, S3 oraz S4. Pojawienie się tych efektów może być związane z przemianą fazową pomiędzy fazą romboedryczną a tetragonalną. W przypadku próbki S3 można również zaobserwować pojawienie się dodatkowej anomalii w okolicy 210°C (rysunek 2.44 - wskazanie strzałką). Anomalia ta koresponduje z temperaturą depolaryzacji wyznaczoną z innych pomiarów (np. pomiarów dielektrycznych) [121].

2.14.1 Wyniki badań kalorymetrycznych próbek spolaryzowanych

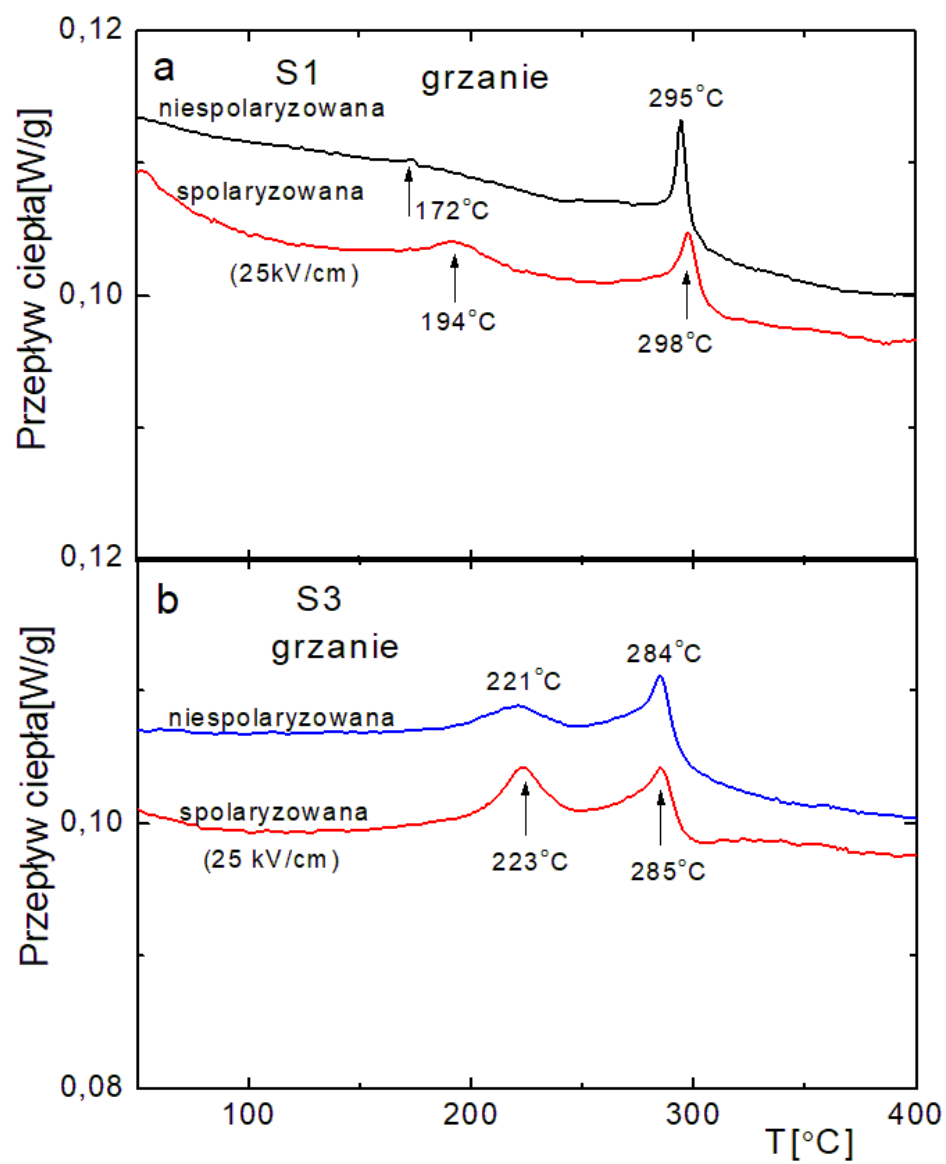
W celu przeprowadzenia głębszej analizy ujawnionych efektów cieplnych, przeprowadzono badania kalorymetryczne dla próbek spolaryzowanych. Polaryzację próbek wykonano zgodnie z opisem zamieszczonym w rozdziale 2.3 z przyłożeniem stałego pola elektrycznego o natężeniu 25kV/cm .

Krzywe DSC w procesie grzania dla spolaryzowanych i niespolaryzowanych próbek S1 i S3 przedstawione są na rysunku 2.45. W obu przypadkach widoczne są dwie dobrze wykształcone endotermiczne anomalie.

Aby porównać efekty cieplne dla próbki spolaryzowanej i niespolaryzowanej w obszarach przemian fazowych, w których obserwujemy występowanie anomalii w przebiegu temperaturowym, wyznaczono entalpie na drodze całkowania. Temperatury, w których występują wymienione anomalie oraz wartości entalpii dla obserwowanych przejść fazowych zebrane zostały w tabeli 2.12. Analiza wyników pokazuje, że pierwszy pik jest "wrażliwy" na stan polaryzacji - dla oby próbek przesuwają się one w stronę wyższych temperatur. Jest on związany z procesem depolaryzacji (w temperaturze T_d). Prawdopodobnie, pik ten związany jest również z procesem mikrobliźniaczenia domen romboedrycznych [127,134]. Jak widać z danych przedstawionych w tabeli 2.12, wartość entalpii dla próbek spolaryzowanych jest większa. Wskazuje to na wzrost objętości fazy romboedrycznej kosztem fazy tetragonalnej w wyniku przyłożenia pola elektrycznego. Należy zauważyć, że temperatura depolaryzacji dla niespolaryzowanej próbki S3 ma wyższą wartość niż w przypadku próbki S1, a po poddaniu próbki działaniu pola elektrycznego, temperatura ta jeszcze nieznacznie rośnie. Zachowanie to sugeruje, że ferroelektryczna faza romboedryczna jest lepiej wykształcona oraz zajmuje większą objętość w przypadku próbki S3 (próbka ta ma większe ziarna niż próbka S1) [127]. Natomiast drugi pik (w okolicy 295°C dla próbki S1 i ok. 285°C dla próbki S3) ma związek z przemianą fazową pomiędzy fazą romboedryczą i tetragonalną (T_{R-T}) [134] (poprzez obszar współistnienia obu faz). Dla próbek poddanych polaryzacji pik ten przesuwa się w stronę wyższych temperatur (ze względu na stabilizację długozasięgowego stanu ferroelektrycznego).

Tabela 2.12: Temperatury występowania efektów cieplnych DSC i entalpie przemian fazowych niespolaryzowanych i spolaryzowanych próbek ceramiki NBT [127]

| Próbka | $T_d[^\circ\text{C}]$ | Entalpia [$\text{W}^\circ\text{C/g}$] | T_{R-T} | Entalpia [$\text{W}^\circ\text{C/g}$] |
|--------------------------------|-----------------------|--|-----------|--|
| S1 niespolaryzowana | 172 | 0,0255 | 295 | 0,1139 |
| S1 po polaryzacji (25kV/cm) | 194 | 0,0415 | 298 | 0,0709 |
| S3 niespolaryzowana | 221 | 0,0504 | 284 | 0,1198 |
| S3 po polaryzacji (25kV/cm) | 223 | 0,0838 | 285 | 0,1299 |



Rysunek 2.45: Krzywe skaningowej kalorymetrii różnicowej dla badanych próbek NBT w grzaniu: a) dla próbki S1 - niespolaryzowanej i spolaryzowanej, b) S3 - niespolaryzowanej i spolaryzowanej [127]

2.15 Wyniki badań rozszerzalności termicznej

Pomiary dylatometryczne zostały wykonane z wykorzystaniem metody pojemnościowej z przetwornikiem dylatometrycznym, którego czułość wynosiła $4 \times 10^{-9}m$. Zmiana temperatury zachodziła z szybkością $5^{\circ}C/min$ w procesie grzania i chłodzenia.

Do badań rozszerzalności cieplnej wykorzystano próbki o postaci prostopadłościanu o wysokości do ok. 4mm i podstawie o wymiarach ok. $2 \times 2mm$ (zdjęcie 2.46)



Rysunek 2.46: Przykładowa próbka do badań rozszerzalności cieplnej (źródło własne)

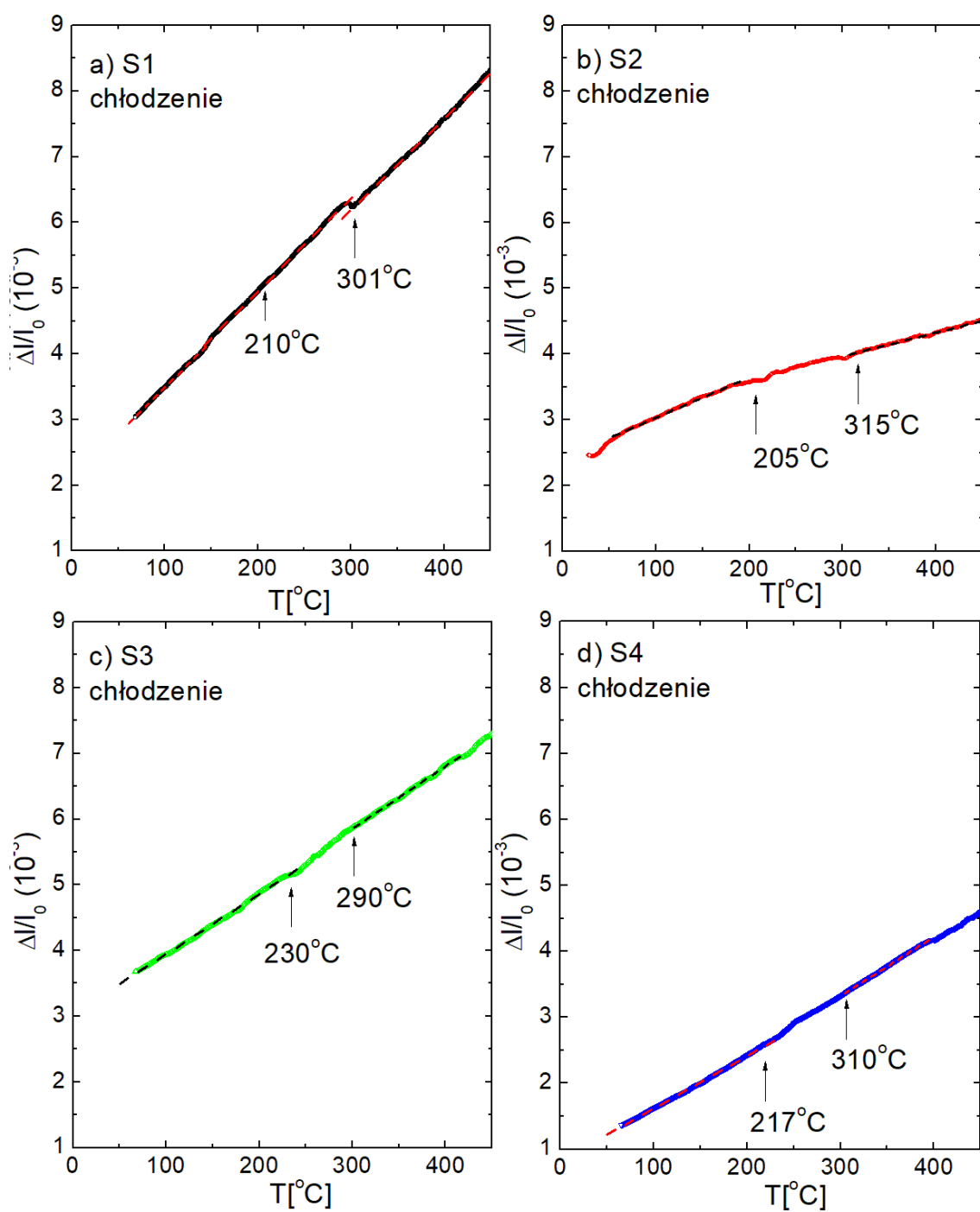
Rozszerzalność termiczna próbek dla procesu chłodzenia przedstawiona jest na rysunku 2.47. Można zauważyć, że krzywe $\Delta l/l_0(T)$ nie są liniowymi zależnościami w zakresie temperatur ok. $210 - 301^{\circ}C$, $205 - 315^{\circ}C$, $230 - 290^{\circ}C$, $217 - 310^{\circ}C$ odpowiednio dla próbek S1, S2, S3 i S4. Nieliniowość krzywych rozpoczyna się w okolicy temperatury depolaryzacji T_d , a kończy w okolicy temperatury T_m . Temperatury (zakres temperatur) wspomniane powyżej nieliniowości $\Delta l/l_0(T)$ są zgodne z otrzymanymi w badaniach dielektrycznych.

Obserwowane na krzywych rozszerzalności cieplnej anomalie w okolicach temperatur $301^{\circ}C$, $315^{\circ}C$, $290^{\circ}C$, $310^{\circ}C$ odpowiednio dla próbek S1, S2, S3 i S4 świadczą o tym, że komórka elementarna zmienia swoją objętość. Zachodzące w sieci krystalograficznej zmiany przejawiają się w postaci anomalii na krzywych rozszerzalności cieplnej. Chociaż w okolicy T_m w NBT nie zachodzi przemiana fazowa, to jednak w jej okolicy obserwowane są niewielkie zmiany dynamiki niskoczęstotliwościowych fononów [128,153,154]. Jak wspomniano wcześniej NBT charakteryzuje się współistnieniem fazy romboedrycznej i tetragonalnej w szerokim zakresie temperatur ($260 - 400^{\circ}C$) [155].

W procesie chłodzenia w materiale występuje wzrost zawartości fazy romboedrycznej kosztem fazy tetragonalnej, z czym związane są zmiany dynamiki fononów poniżej temperatury T_m . Pojawienie się anomalii na krzywej rozszerzalności cieplnej w okolicy temperatury T_m może wynikać ze stopniowej zmiany średniej objętości komórki elementarnej oraz ze stopniowym przechodzeniem komórki elementarnej układu tetragonalnego w romboedryczny w temperaturowym zakresie współistnienia obydwu faz (w procesie chłodzenia) [153,156].

Kolejna anomalia pojawiająca się w okolicy temperatury depolaryzacji T_d ($210^{\circ}C$, $205^{\circ}C$, $230^{\circ}C$, $217^{\circ}C$ odpowiednio dla próbek S1, S2, S3 i S4) może być wywołana zmianą dynamiki procesów relaksacji [156].

Z analizy rysunku 2.47 wynika także, że choć każda z krzywych rozszerzalności termicznej dotyczy tego samego materiału, to jednak zmiana sposobu wytwarzania materiału sprawia, że uzyskane krzywe mają różne nachylenia, a widoczne anomalie pojawiają się w różnych temperaturach.

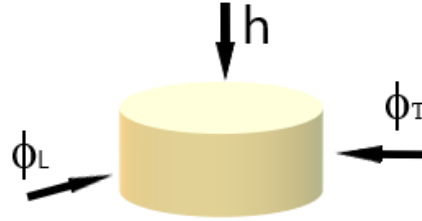


Rysunek 2.47: Zależność rozszerzalności cieplnej od temperatury dla badanych próbek: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4

2.16 Wyniki badań właściwości mechanicznych

Badania właściwości mechanicznych ceramiek NBT zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metody ultradźwiękowej na urządzeniu UZP-1 (INCO VERITAS) wyposażonym w przetworniki dla fal podłużnych o częstotliwości 10MHz oraz dla fal poprzecznych o częstotliwości 2MHz .

Pomiary prędkości fal podłużnych v_L oraz poprzecznych v_T zostały wykonane po średnicy próbek w kierunkach L i T a także po wysokości próbki h (rys. 2.48).



Rysunek 2.48: Kierunki pomiarowe prędkości fal ultradźwiękowych

Stałe materiałowe i anizotropię obliczono w oparciu o równania (1.74-1.78) [120], a otrzymane wartości zamieszczono w tabeli 2.13.

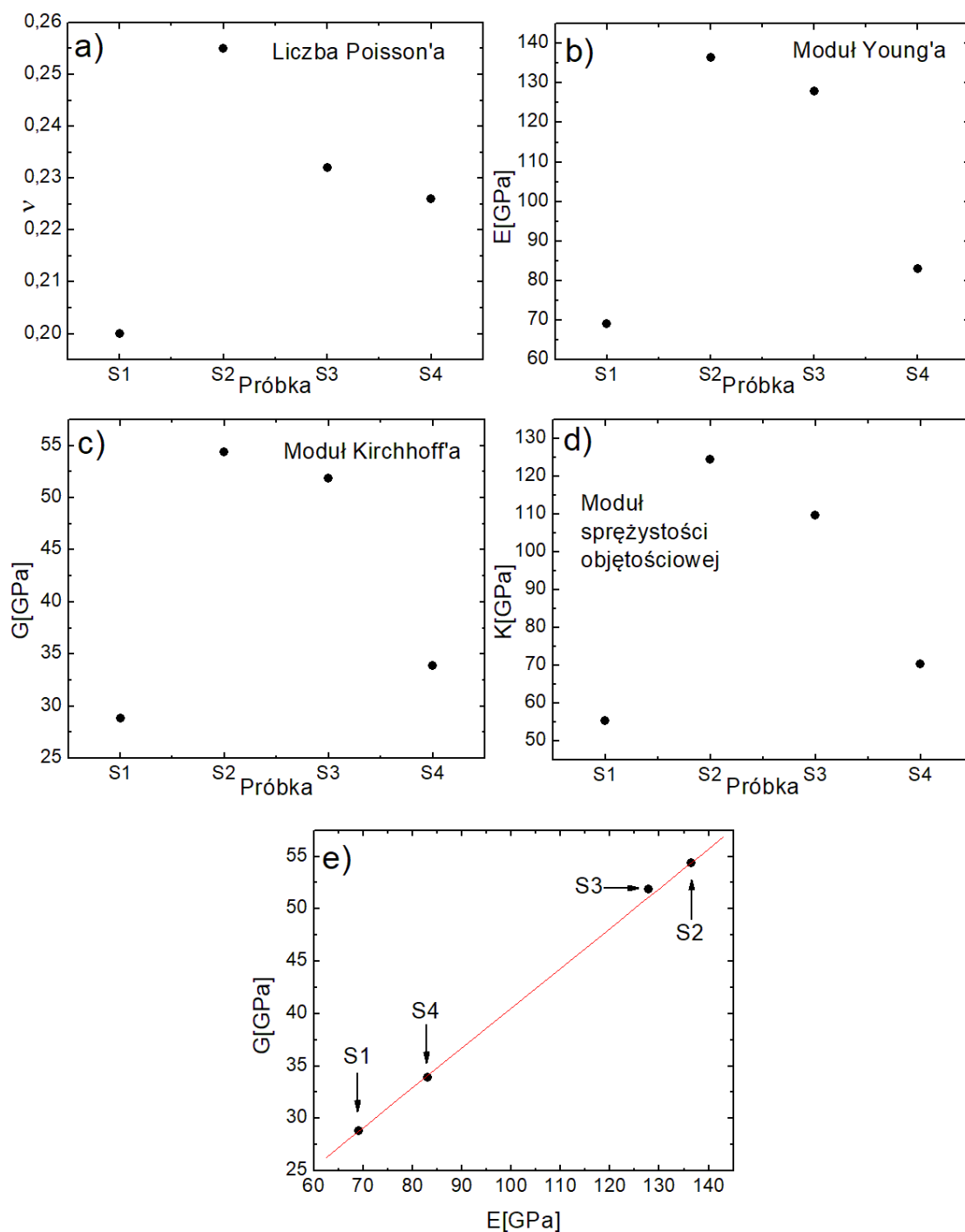
Tabela 2.13: Stałe materiałowe badanych próbek wyznaczone metodą ultradźwiękową

| Próbka | Stałe materiałowe | | | Anizotropia v_L [%] (po ϕ) | Moduł odkształcenia objętościowego K [GPa] | $G/E \approx 3/8$ (0,375) |
|--------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|---|------------------------------|
| | Liczba Poisson'a ν | moduł Young'a E [GPa] | moduł Kirchhoffa G [GPa] | | | |
| S1 | 0,2 | 69,21 | 28,84 | 0,4 | 55,24 | 0,417 |
| S2 | 0,255 | 136,42 | 54,35 | 0,9 | 124,50 | 0,398 |
| S3 | 0,232 | 127,8 | 51,88 | 0,3 | 109,60 | 0,406 |
| S4 | 0,226 | 83,12 | 33,91 | -6,3 | 70,25 | 0,408 |

Na rysunku 2.49 przedstawiono wartości stałych materiałowych badanych próbek. Z rysunku tego wyraźnie widać, że dla próbki S1 wartość liczby Poisson'a ν jest najniższa, natomiast najwyższą jej wartość 0,255 jest dla próbki S2 - której czas spiekania wynosił 24h. Dla próbek S3 i S4 wartości współczynnika ν są zbliżone i wynoszą odpowiednio 0,232 oraz 0,226. Najmniejszą wartość E jak i G ma próbka S1, największą natomiast próbka S2.

Rysunek 2.49e prezentuje związek pomiędzy G i E dla badanych próbek, skąd widać wyraźnie, że każda z nich spełnia warunek $\frac{G}{E} \approx \frac{3}{8}$ charakterystyczny dla materiałów polikrystalicznych.

Obliczona na podstawie wzoru (1.78) anizotropia badanych próbek, wykazuje niewielką wartość rzędu 2%. Można zatem traktować je jako izotropowe. Wysokie wartości stałych materiałowych pozwalają traktować badane próbki jako materiały twarde.



Rysunek 2.49: Wartości stałych materiałowych otrzymanych z pomiarów prędkości fal ultradźwiękowych dla badanych próbek: a) liczba Poisson'a, b) moduł Young'a, c) moduł Kirchhoff'a, d) moduł sprężystości objętościowej, e) związek pomiędzy G i E dla badanych próbek

Rozdział 3

Podsumowanie i wnioski

3.1 Podsumowanie

Znaczna utrata bizmutu w przypadku próbki S2 i wzrost wielkości ziaren zmniejszył liczbę występujących defektów na granicach ziaren oraz zwiększył liczbę wakansji tlenowych na ścianach domenowych, przez co uzyskuje się niższą polaryzację. Z kolei utrata sodu (w przypadku próbki S3) prowadzi do zwiększenia liczby defektów na granicach ziaren, a zmniejszenia liczby wolnych wakansji tlenowych na ścianach domen, do zmniejszenia pola koercji oraz wzrostu polaryzacji próbki. W przypadku tej próbki, przeorientowanie domen za pomocą pola elektrycznego może być łatwiejsze, niż w przypadku próbek S1 i S4. Właściwości ferroelektryczne próbki S2 są stłumione przez jej stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne (tabela 3.1).

Dokładna analiza danych stratności dielektrycznej dla próbki S3, jak również wykres $(d\varepsilon/dT)(T)$ ukazują dwa piki (rys. 2.14). Pierwszy z pików prawie pokrywa się ze startem procesu depolaryzacji. Drugi natomiast, w przybliżeniu pokrywa się z najszybszą zmianą polaryzacji resztkowej. Próbka ta posiada optymalne właściwości dielektryczne (najniższą przenikalność oraz stratność w niskich temperaturach do ok. $150^{\circ}C$) oraz najwyższą przenikalność w zakresie temperatur bliskich T_m (dwa rzędy wielkości wyższą niż dla próbki S1). Dodatkowo ma niską wartość przewodnictwa stałoprądowego oraz najwyższą temperaturę depolaryzacji $T_d = 210^{\circ}C$.

Tabela 3.1: Zestawienie wyników pomiarów dielektrycznych (ε i $\tan\delta$) (przy $1kHz$ i $100kHz$) oraz przewodnictwa stało-prądowego (σ_{DC}) i polaryzacji resztkowej (P_r) dla badanych próbek ceramiki NBT w temperaturze pokojowej [121].

| Próbka | $\varepsilon(1kHz; 10kHz)$ | $\tan\delta(1kHz; 10kHz)$ | $\sigma_{DC}(\Omega^{-1}cm^{-1})$ | $P_r(\mu C/cm^2)$ |
|--------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| S1 | 922; 843 | 0,05; 0,05 | $3,8 \times 10^{-13}$ | 26 |
| S2 | 697; 646 | 0,05; 0,05 | $5,4 \times 10^{-12}$ | 18 |
| S3 | 529; 499 | 0,04; 0,04 | $5,1 \times 10^{-13}$ | 33 |
| S4 | 652; 540 | 0,05; 0,05 | $6,4 \times 10^{-12}$ | 20 |

Reasumując, ma najkorzystniejsze warunki, aby mogła być zastosowana w elementach wykonawczych.

Utrata bizmutu (znaczną) i sodu (wakansje V'_{Na} i V'''_{Bi}) w procesie otrzymywania próbki S2 oraz powstawanie dodatnio naładowanych $V^{\bullet\bullet}_O$ i h^{\bullet} , powoduje obniżenie jej oporności i osłabienie właściwości ferroelektrycznych. Z kolei w przypadku próbki S3, długi czas spiekania i dokładna homogenizacja materiału poprawia jej

właściwości dielektryczne i ferroelektryczne. „Ucieczka” sodu i bizmutu jest utrudniona w przypadku procesu prasowania na gorąco. Natomiast proces ten, ze względu na brak swobodnego dostępu tlenu sprzyja powstawaniu wakansji tlenowych. To mogło spowodować wzrost przewodnictwa dla próbki S4 (w porównaniu z próbką S1), i w efekcie osłabienie właściwości ferroelektrycznych.

Wyraźne piki $DSC(T)$ w temperaturach: $307^{\circ}C$, $297^{\circ}C$, $286^{\circ}C$ i $303^{\circ}C$ w procesie grzania odpowiednio dla próbek S1, S2, S3 i S4 związane są z przemianą pomiędzy fazą romboedryczną a tetragonalną. W procesie chłodzenia, piki występują w temperaturach: $256^{\circ}C$, $261^{\circ}C$, $267^{\circ}C$ i $265^{\circ}C$. W obydwu procesach, piki odpowiadają szybkim zmianom przenikalności elektrycznej, a nie temperaturze maksimum przenikalności elektrycznej T_m .

Histeresa termiczna wskazuje na przemianę fazową pierwszego rodzaju i głównie może być związana z występowaniem dużych naprężeń w materiale. Zjawisko to może być spowodowane przez współistnienie fazy romboedrycznej i tetragonalnej - wiąże się to z niedopasowaniem sieci krystalograficznych tych faz. Szeroka anomalia w pobliżu $210^{\circ}C$ w grzaniu oraz $155^{\circ}C$ w chłodzeniu na krzywej DSC dla próbki S3 pokazuje dużą histerezę termiczną. Anomalia ta odpowiada anomalii występującej na wykresach $\varepsilon(T)$, $\tan\delta(T)$ oraz $P_r(T)$.

Dwa widoczne piki na krzywych DSC dla próbek niespolaryzowanych i spolaryzowanych odpowiadają dwóm anomaliom widocznym na wykresie $\varepsilon(T)$: temperaturze depolaryzacji (T_d) oraz szybkiemu wzrostowi $\varepsilon(T)$ w temperaturze T_{R-T} (nie w T_m).

Jak wspomniano wcześniej, podczas procesu spiekania w wysokich temperaturach dochodzi do ulatniania sodu i bizmutu, co prowadzi do powstania wakansji sodu V'_{Na} oraz bizmutu V'''_{Bi} , a także dodatnio naładowanych wakansji tlenowych $V_O^{\bullet\bullet}$ i dziur h^{\bullet} . Ze względu na dłuższy czas spiekania próbki S3, można było się spodziewać, że liczba występujących w tej próbce defektów jest większą niż w próbce S1. Wyższe przewodnictwo elektryczne dla próbki S3 potwierdza to przypuszczenie. Często wakansje tlenowe zostają uwięzione na ścianach domen. Stan ten można wzmocnić, przykładając pole elektryczne. W efekcie, ściany domen zostają „zamocowane”, przez co odpowiedź dielektryczna jest bardziej stłumiona (co widać dla próbki S3 po jej wcześniejszej polaryzacji). Dodatkowo może to powodować podwyższenie temperatury depolaryzacji próbki S3.

Wartość współczynnika Poisson’a ν dla próbki S2 wskazuje, że w porównaniu do pozostałych próbek, jest ona bardziej odporna na odkształcenia. Dodatkowo, duże wartości pozostałych stałych materiałowych (największe spośród badanych próbek) dla tej próbki, mogą wynikać z faktu, że próbka ta ma największe ziarna – będące wynikiem długiego czasu spiekania (24 h), a rysunek 2.9b wskazuje, że przełam „poszedł” po granicy ziaren. To sugeruje, że wiązania w obszarze ziaren dla próbki S2 są znacznie silniejsze, niż w przypadku pozostałych próbek.

Wartości stałych materiałowych próbek są wysokie, przez co badane materiały można zaliczyć do materiałów sztywnych.

3.2 Wnioski

Właściwości NBT są bardzo wrażliwe na warunki technologiczne jego wytwarzania. Występują różnice w rozmiarach ziaren oraz we właściwościach dielektrycznych, ferroelektrycznych, mechanicznych tego materiału. Przedstawione badania wskazują, że sposób wytwarzania próbki S3 wzmacnia jej właściwości dielektryczne i ferroelektryczne oraz podwyższa temperaturę depolaryzacji. Z kolei wyniki badań mechanicznych wskazują, że rozrost ziaren poprawia właściwości mechaniczne materiału - co pokazują wyniki dla próbki S2. Efekty te wynikają z tworzenia się wakansji Na i Bi podczas procesu spiekania oraz ich kompensacji przez naładowane defekty, co prowadzi do lokalnych zaburzeń w materiale.

Ze względu na złożoną strukturę NBT, jakkolwiek niestechiometria w podsieci A może wywołać powstanie wakansji tlenowych w procesie jego wytwarzania. Efekt ten powoduje wzrost jonowego przewodnictwa w materiale. O takim zachowaniu świadczy wartość energii aktywacji obszarów granic ziaren w wysokich temperaturach na poziomie $1,25\text{eV}$. W tym samym zakresie temperatur energia aktywacji wynosi ok. $0,7 - 0,8\text{eV}$ [138, 157], dla ziarna. To zjawisko elektryczne można przedstawić przez zamodelowanie równoważnego obwodu elektrycznego RC.

Proces polaryzowania ma znaczący wpływ na fazę ferroelektryczną. Przyłożenie pola elektrycznego do NBT poprawia uporządkowanie domen ferroelektrycznych poprzez ich wzrost oraz przemianę współistniejących obszarów niepolarnych lub słabo polarnych fazy tetragonalnej w ferroelektryczną fazę romboedryczną [127]. Towarzyszy temu wzrost stałej sieciowej a_R . Dodatkowo występuje tłumienie zjawiska relaksacji i dyspersji dielektrycznej, wzrost polaryzacji resztkowej P_r oraz zmniejszenie (lub zwiększenie) pola koercji E_c . Najważniejszym efektem działania pola elektrycznego jest wzrost temperatury depolaryzacji T_d , gdyż jest to graniczna temperatura robocza materiałów piezoelektrycznych. Ewolucja pętli $P - E$ wraz ze zmianą temperatury oraz wyniki badań dielektrycznych i kalorymetrycznych wyróżniają temperatury T_d i T_{R-T} . Badania potwierdzają również, że pole elektryczne wzmacnia długo-zasięgowy stan ferroelektryczny (rozszerza fazę ferroelektryczną do wyższych temperatur).

Składniki znajdujące się w podsieci A ceramiki NBT uwalniają się podczas wyso-ko - temperaturowego procesu spiekania lub obróbki cieplnej [121, 134], co powoduje powstanie akceptorowego stanu w przerwie energetycznej oraz generuje wakansje tlenowe, neutralizując powstały ładunek [109]. Wakansje tlenowe są uważane za główny czynnik determinujący długoczasową zależność prądów depolaryzacji, co jest spowodowane ich niską ruchliwością w porównaniu do ruchliwości elektronów i dziur. Wniosek ten można wysnuć na podstawie niskiej wartości energii aktywacji otrzymanej z pomiarów prądów rozładowania ($0,29$ i $0,48\text{eV}$) w porównaniu do energii aktywacji wakansji tlenowych (około 1eV). Energie aktywacji otrzymane z σ_{dc} są zbliżone do otrzymanych z prądów rozładowania, co wskazuje na ten sam mechanizm.

Polaryzacja obliczona z pomiarów prądów depolaryzacji wynosząca ok. $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ w temperaturze pokojowej jest o rząd wielkości mniejsza od polaryzacji otrzymanej z pomiarów piroelektrycznych i pętli histerezy elektrycznej (wynoszącej w temperaturze pokojowej ok. $25\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Wyjaśnić to można dwuetapowym trybem całkowitego rozładowania próbki: szybkiej depolaryzacji z krótkim czasem relaksacji (w przedziale ns-1s - niemierzalnym w naszych warunkach pomiarowych) oraz powolnej depolaryzacji z długim czasem relaksacji. Etap powolnej depolaryzacji odpo-

wiedzialny jest za zanik niewielkiej ilości polaryzacji całkowitej.

Przedstawione w rozprawie wyniki wskazują, że zwiększenie krotności spiekania materiału wzmacnia właściwości dielektryczne i ferroelektryczne oraz podwyższa temperaturę depolaryzacji.

Wyniki otrzymane w ramach niniejszej rozprawy pokazują, że przynajmniej część rozbieżności w literaturowych danych eksperymentalnych oraz kontrowersji w ich interpretacji może wynikać z różnych warunków technologicznych otrzymywania próbek NBT.

Bibliografia

- [1] Kubiński W., *Materiałoznawstwo Tom 1. Podstawowe materiały stosowane w technice*, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2010.
- [2] Krzemień E., *Materiałoznawstwo*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001.
- [3] Kittel C., *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 2011.
- [4] Grabski M. W., Kozubowski J. A., *Inżynieria materiałowa. Geneza. Istota. Perspektywy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2003.
- [5] Chełkowski A., *Fizyka dielektryków*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1993.
- [6] Dudek J., *Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1985.
- [7] Smolensky G. A., Krajnik N. N., *Ferroelektryki i antyferroelektryki*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1971.
- [8] von Hippel A. R., *Dielektryki i fale*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1963.
- [9] Krajewski T. (redaktor), *Zagadnienia fizyki dielektryków*, Wydawnictwo komunikacji i łączności, Warszawa, 1970.
- [10] Soluch W., *Wstęp do piezoelektroniki*, Wydawnictwo komunikacji i łączności, Warszawa, 1980.
- [11] Soluch W., *Filtry piezoelektryczne*, Wydawnictwo komunikacji i łączności, Warszawa, 1982.
- [12] Uchino K., *Piezoelectric actuators and ultrasonic motors*, Kluwer Academic Press, Boston, 1997.
- [13] Heywang W., Lubitz K., Wersizg W. *Piezoelectricity: evolution and future of a technology*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2008.
- [14] Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M., *Krystalografia*, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 2007.
- [15] Lines M. E., Glass A. M., *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1977.

- [16] Fesenko E. G., Surowiak Z., *Teoretyczne podstawy stanu ferroelektrycznego w perowskitach*, Prace Wydziału Techniki, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1997.
- [17] Surowiak Z., *Elektroceramika ferroelektryczna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2004.
- [18] Tkacz-Śmiech K., *Kryształy jonowo-kowalencyjne typu AB i ABO₃: związki pomiędzy składem chemicznym, budową, naturą wiązań i wybranymi właściwościami*, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków, 2006.
- [19] Smolensky G. A., Isupov V. A., *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 9, 653-654, 1954.
- [20] Devonshire A. F., Wills H. H., *Theory of ferroelectrics*, *Advanced Physics*, 3, 85-130, 1954.
- [21] Smolensky G. A., Aganovskaya A. I., *Dielectric polarization and losses of some complex compounds*, *Soviet Physics. Technical Physics*, 4, 1380-1382, 1958.
- [22] Fesenko E. G., Skulski R., Surowiak Z., *Niektóre problemy fizyki strukturalnych przemian fazowych w ferroelektrykach tlenowo oktaedrycznych*, Prace Wydziału Techniki, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1997.
- [23] Suchanicz J., *Bezołowiowe tytaniany ferroelektryczne*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków, 2016.
- [24] Safari A., Panda R. K., Janas V. A., *Ferroelectricity: Materials, Characteristics & Applications*, *Key Engineering Materials*, 122-124, 35-70, 1996.
- [25] Jaffe B., Cook W.R. JR., Jaffe H., *Piezoelectric ceramic*, Academic Press, London, 1971.
- [26] *Encyklopedia fizyki, 3-tomowa*, PWN, Warszawa, 1972-1974.
- [27] Klamut J., Durczewski K., Sznajd J., *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Wydawnictwo PAN, Wrocław, 1978.
- [28] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*. 402 S. Oxford/London/New York/Paris 1962. Pergamon Press. Preis geb. 84 s.
- [29] Graja A. (redaktor), Ferchmin A. R., *Przemiany fazowe*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań, 2003.
- [30] Suchanicz J., *Właściwości dielektryczne i przemiany fazowe tytanianu sodowo-bismutowego Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ i roztworów stałych na jego bazie*, Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków, 2004.
- [31] Xu Y., *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [32] Skulski R., *Rozmycie przemian fazowych w wybranych grupach ferroelektryków i relaksorów*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1999.

- [33] Smolensky G. A., Isupov V. A., Agranovskaya A. J., et al., *Sienietoelektrikislo-znovo sostava*, Fizika Tverdogo Tela, 11, 2982–2987, 1960.
- [34] Jones G. O., Thomas P. A., *The tetragonal phase of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ - a new variant of the perovskite structure*, Acta Crystallographica, B56, 426-430, 2000.
- [35] Shannon R. D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica, A32, 751-767, 1976.
- [36] *Periodic table*, <http://rsc.org/periodic-table>, dostę: 20.04.2020.
- [37] Suchanicz J., *The Effect of ac and d.c. Electric Field on the Dielectric Properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Ceramics*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2, 649, 1999.
- [38] Suchanicz J., Poprawski R., Matyjasik S., *Some physical properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃*, Ferroelectrics, 192, 329-333, 1977.
- [39] Roleder K., Franke I., Glazer A. M., Thomas P. A., Miga S., Suchanicz J., *The piezoelectric effect in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics*, Journal of Physics: Condensed Matter, 14, 5399-5406, 2002.
- [40] Stopa G., *Właściwości roztworów stałych na bazie tytanianu sodowo-bismutowego (Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)_{1-x}Ba_xTi_{1-y}Zr_yO₃*, Rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec, 2015.
- [41] Klimkowski G., *Technologia otrzymywania, właściwości elektryczne i elektromechaniczne materiałów opartych na Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃*, Rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec, 2016.
- [42] Dutkiewicz E. M., *Właściwości roztworów stałych tytanianu sodowo - bismutowego z tytanianem strontu (1 - x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ - xSrTiO₃, x=0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10*, Rozprawa doktorska, Uniwersytet Pedagogiczny, Kraków, 2018.
- [43] Suchanicz J., Kwapuliński J., *X-ray study of phase-transitions in ferroelectric Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃*, Ferroelectrics, 165, 249-253, 1995.
- [44] Vakhrushev S. B., Isupov V. A., Kvyatkovsky B. E., Okuneva N. M., Pronin I. P., Smolensky G. A., Syrnikov P. P., *Phase transitions on soft modes in sodium bismuth titanate*, Ferroelectrics, 63, 153-160, 1985.
- [45] Zvirgds J. A., Kapostins P. P., Kruzina T. V., *X-ray Study of Phase Transitions in Ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃*, Ferroelectrics, 40, 75-77, 1982.
- [46] Roleder K., Suchanicz J., Kania A., *Time dependence of electric permittivity in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ single crystals*, Ferroelectrics, 89, 1-5, 1989.
- [47] Jia J., Guo S., Yan S., Cao F., Yao C., Dong X., Wang G., *Simultaneous large pyroelectric response and high depolarization temperature in sodium bismuth titanate-based perovskites*, Applied Physics Letters, 114(3), 032902, 2019.

- [48] Wu Y., Fan Y., Liu N., Peng P., Zhou M., Yan S., Cao F., Dong X., Wang G., *Enhanced energy storage properties in sodium bismuth titanate-based ceramics for dielectric capacitor applications*, Journal of Materials Chemistry C, 7(21), 6222-6230, 2019.
- [49] Liu X., Shi J., Zhu F., Du H., Li T., Liu X., Lu H., *Ultrahigh energy density and improved discharged efficiency in bismuth sodium titanate based relaxor ferroelectrics with A-site vacancy*, Journal of Materiomics, 4(3), 202-207, 2018.
- [50] Mohamad N.J., Al-Amani A. U., Harun M. H., *A Preliminary Study of BNT-BT Ceramics Prepared by Solid State Reaction*, Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences, 48(2), 133-140, 2018.
- [51] Hajra S., Sahoo S., Das R., Choudhary R. N. P., *Structural, dielectric and impedance characteristics of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ electronic system*, Journal of Alloys and Compounds, 750, 507-514, 2018.
- [52] Dul'kin E., Suchanicz J., Kania A., Roth M., *Peculiar Properties of Phase Transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ ($0 < x < 6$) Lead-free Relaxor Ferroelectrics Seen Via Acoustic Emission*, Materials Research Ibero-american Journal of Materials, 21(3), e20170953 (1-6), 2018.
- [53] Lewczuk U., Suchanicz J., Karpierz M., Stachowski G., *Dielectric and ferroelectric properties of NBT-BT systems*, Phase Transitions, 90(1), 60-64, 2017.
- [54] Karpierz M., Suchanicz J., Konieczny K., Smiga W., Czaja P., Sokolowski M., *Effects of PbTiO_3 doping on electric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics*, Phase Transitions, 90(1), 65-71, 2017.
- [55] Dutkiewicz E. M., Suchanicz J., Konieczny K., Czaja P., **Kluczewska K.**, Czternastek H., Antonova M., Sternberg A., *Electrical transport in lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics ($x = 0, 0.01$ and 0.02)*, Phase Transitions, 90(9), 824-830, 2017.
- [56] Wang G., Li Y., Murray C. A., Tang C. C., Hall D. A., *Thermally-induced phase transformations in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 \sim \text{KNbO}_3$ ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 100(7), 3293-3304, 2017.
- [57] Verma R., Rout S. K., *Frequency-dependent ferro-antiferro phase transition and internal bias field influenced piezoelectric response of donor and acceptor doped bismuth sodium titanate ceramics*, Journal of Applied Physics, 126(9), 094103, 2019.
- [58] Kurra S., Venkataswamy P., Ravi G., Reddy C. S., Reddy B. J., Vithal M., *Enhancement of Photocatalytic Activity of Sodium Bismuth Titanate by Doping with Copper, Silver, and Tin Ions*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 645(5), 529-536, 2019.
- [59] Franco Jr. A., Banerjee P., Romanholo P. L., *Effect of composition induced transition in the optical band-gap, dielectric and magnetic properties of Gd doped complex perovskite*, Journal of Alloys and Compounds, 764, 122-127, 2018.

- [60] Lu Y., Lopez C. A., Wang J., Alonso J. A., Sun CW., *Insight into the structure and functional application of Mg-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ electrolyte for solid oxide fuel cells*, Journal of Alloys and Compounds, 752, 213-219, 2018.
- [61] Kandula K.R., Asthana S., Raav S. S. K., *Multifunctional Nd^{3+} substituted $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ as lead-free ceramics with enhanced luminescence, ferroelectric and energy harvesting properties*, RSC Advances, 8(28), 15282-15289, 2018.
- [62] Zhang Y., Zhao C., Yin J., Wu J., *Effect of Hf and Li on the structure and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(22), 16948-19654, 2017.
- [63] Bharti C., Sen A., Sinha T. P., *Enhanced dielectric and ferroelectric properties of Ca^{2+} substituted sodium bismuth titanate*, AIP Conference Proceedings, 1512, 1306-1307, 2013.
- [64] Singh P., Jha P. K., Sinha A. S. K., Jha P. A., Singh P., *Ion dynamics of non-stoichiometric $\text{Na}_{0.5} + x\text{Bi}_{0.5} - x\text{TiO}_3 - \delta$: A degradation study*, Solid State Ionics, 345, 115158, 2019.
- [65] Liu X., Zhao Y., Hu H., Du H., Shi J., *Ionic conductive and dielectric properties of samarium isovalent doping in non-stoichiometric bismuth sodium titanate perovskite*, Ionics, 25(6), 2729-2734, 2019.
- [66] Politova E.D., Strebkov D. A., Mosunov A. V., Golubko N. V., Kaleva G. M., Sadovskaya N. V., Stefanovich S. Yu., *Ferroelectric Phase Transitions in Non-Stoichiometric Sodium-Bismuth Titanate Ceramics*, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 82(3), 269-272, 2018.
- [67] Yang F., Wu P., Sinclair D. C., *Enhanced bulk conductivity of A-site divalent acceptor-doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate*, Solid State Ionics, 299, 38-45, 2017.
- [68] Halim N. A., Velayutham T. S., Majid W. H. Abd., *Pyroelectric, ferroelectric, piezoelectric and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic prepared by sol-gel method*, Ceramics International, 42(14), 15664-1570, 2016.
- [69] Song J., Yang F., Dai X., Liang J., Gao J., Zhao L., Liu B., *Effect of Deposition Temperature on Structural and Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ferroelectric Thin Films*, Journal of the Chinese Ceramic Society, 46(10), 1335-1339, 2018.
- [70] Joseph A., Emani S. R., Raju K. C. J., *Optical properties of sodium bismuth titanate thin films*, Ferroelectrics, 518(1), 184-190, 2017.
- [71] Ghasemian M. B., Qianru Lin Q., Adabifiroozjaei E., Wang F., Chua D., Wang D., *Morphology control and large piezoresponse of hydrothermally synthesized lead-free piezoelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ nanofibres*, RSC Advances, 7(25), 15020-15026, 2017.
- [72] Luger P., *Röntgenografia strukturalna monokryształów*, PWN, Warszawa, 1989.
- [73] Cullity B. D., *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa, 1964.

- [74] Bojarski Z., Łągiewka E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, Skrypt Uniwersytetu Śląskiego, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1995.
- [75] Ashcroft N. W., Mermin N. D., *Fizyka ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1984.
- [76] Rietveld H. M., *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, Journal of Applied Crystallography, 2, 65-71, 1969.
- [77] Vernon Ron H., *A Practical Guide to Microstructure*, Cambridge University Press, UK, 2004.
- [78] Borowski P., *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2005.
- [79] Lisowski M., *Pomiary rezystancji i przenikalności elektrycznej dielektryków stałych*, Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004.
- [80] Wang C. C., Lei C. M., Wang G. J., Sun X. H., Li T., Huang S. G., Wang H., Li Y. D., *Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in SrTiO_3 at high temperatures*, Journal of Applied Physics, 113, 094103, 2013.
- [81] Breckenridge R. G., Hosler W. R., *Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors*, Physical Review. 91, 793-802, 1953.
- [82] Selvamani R., Singh G., Tivari V. S., Gupta P. K., *Oxygen vacancy related relaxation and conduction behavior in $(1 - x)\text{NBT} - x\text{BiCrO}_3$ solid solution*, Physica Status Solidi (A), 209, 118-125, 2012.
- [83] Suchanicz J., **Kluczewska-Chmielarz K.**, Sitko D., Jagło G., *Electrical transport in lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics*, Journal of Advanced Ceramics (zaakceptowane do druku).
- [84] Szalimowa K. W., *Fizyka półprzewodników*, PWN, Warszawa, 1974.
- [85] Prokopalo O. J., Dudek J., *Poluprovodnikovyje svojestva okislov semejstva perovskita*, Prace Fizyczne, t. 8, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1980.
- [86] Suszyńska M., *Wybrane zagadnienia z fizyki defektów sieciowych*, Ossolineum, Wrocław, 1990.
- [87] Hańderek J., Ujma Z., Wójcik K., *Zjawiska kinetyczne w ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych kryształach o strukturze perowskitu*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1979.
- [88] Botter H., Bryksin V. V., *Hopping Conduction in Solids*, Ch. 2, Akad. Verlag, Berlin, 1985.
- [89] Jonsher A. K., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric Press, London, 1983.
- [90] Austin I. G., Mott N. F., *Polarons in crystalline and non-crystalline materials*, Advances in Physics, 18, 41-102, 1969.

- [91] Salam R., *Trapping Parameters of Electronic Defect States in Indium Tin Oxide from AC Conductivity*, Physica Status Solidi, A117, 535-540, 1990.
- [92] Kacprzyk R., *Wybrane zagadnienia badań ładunku i jego znaku w dielektrykach stałych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004.
- [93] Barsoukov E., Macdonald J. R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Eds., Wiley-Interscience, 2005.
- [94] Yang F., Wu P., Sinclair D. C., *Suppression of electrical conductivity and switching of conduction mechanism in 'stoichiometric' $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{BiAlO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$)*, Journal of Materials Chemistry C, 5, 7243-7252, 2017.
- [95] Macedo P. B., Moynihan C. T., Bose R., *The Role of Ionic Diffusion in Polarization in Vitreous Ionic Conductors*, Physics and Chemistry of Glasses, 13, 171-179, 1972.
- [96] Angell C. A., *Dynamic Processes in Ionic Glasses*, Chemical Reviews 90, 523-542, 1990.
- [97] Królicka A., Hruban A., Mirowska A., *Nowoczesne materiały termoelektryczne – przegląd literaturowy*, Materiały elektroniczne (Electronic Materials), T. 40, Nr 4/2012, 19-34, 2012.
- [98] Garbarz B., *Temperature changes of Seebeck coefficient of SbSK modified*, Condensed Matter Physics, 2, 621-624, 1999.
- [99] Krzywanek K., Kus C., Ptak W. S., et al., *Polaronic transport in NaNbO_3* , Ferroelectrics, 126, 173-178, 1992.
- [100] Wróbel Z., Różycki M., *Wpływ składu procentowego na właściwości elektryczne roztworu stałego $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ dla $0,45 \leq x \leq 0,60$* , Rocznik Naukowo – Dydaktyczny WSP w Krakowie, z.60, 68-77, 1977.
- [101] Cox T. A., *Transition metal oxides*, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [102] Kuś C., Hańderek J., *Charakterystyki prądowo-napięciowe i przewodnictwo elektryczne niobianu sodu NaNbO_3* , Prace Fizyczne II, Zeszyt 60, Roczniki Naukowo-Dydaktyczne WSP Kraków, 1977.
- [103] Rose A., *Space-Charge-Limited Currents in Solids*, Physical Review, 97, 1538, 1955.
- [104] Lampert M. A., *Simplified Theory of Space-Charge-Limited Currents in an Insulator with Traps*, Physical Review, 103, 1648, 1956.
- [105] Fridkin V. M., Kreher K., Physica Status Solidi (a), 2, 281, 1970.
- [106] Krapivin V. A., Chensky E. V., Fizika Tverdogo Tela, 12, 597, 1970.
- [107] Osak W., Ptak W., Tkacz K., *Charakterystyki prądowo-napięciowe ferroelektryków*, Rocznik naukowo-dydaktyczny, zeszyt 136.

- [108] Dedyk A., Kanareykin A., Nenasheva E., et al., *I-V and C-V characteristics of ceramic materials based on barium strontium titanate*, Technical Physics, 51 (2006), 1168–1173.
- [109] **Kluczewska K.**, Sitko D., Suchanicz J., Czaja P., Sokolowski M., *Isothermal depolarization currents of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics*, Phase Transitions, 91, 1060-1066, 2018.
- [110] Ramachowskiego J. (redaktor), *Elektroceramika, t.1*, Warszawa-Poznań, PWN, 1991.
- [111] Berlincourt D., Jaffe H., *Elastic and piezoelectric coefficients of single cristal barium titanate*, Physical Review, 1, 143-148, 1958.
- [112] Höhne G., Hemminger W. F., Flammersheim H.-J., *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [113] Halliday D., Resnick R., Walker J., *Podstawy fizyki, t.2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2006.
- [114] Pieczonka T., *Dylatometryczna metoda wyznaczania liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej ciał stałych*, <http://www.kmimp.agh.edu.pl/pliki/TEC-Dyl.pdf>, AGH, Kraków, 2010, dostęp: 14.01.2020.
- [115] Strugalski Z., *Struktura wewnętrzna materiałów*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1981.
- [116] Nawrot A., Karolczak D., Jaworska J., *Encyklopedia – fizyka z astronomią*, Wydawnictwo GREG, Kraków, 2013.
- [117] Żuchowski R., *Wytrzymałość materiałów*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1996.
- [118] Śliwiński A., *Ultradźwięki i ich zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [119] Lewińska-Romnicka A., *Badania nieniszczące - podstawy detektoskopii*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [120] Piekarczyk J., Hennicke H. W., Pampuch R., *The determining the elastic constants of porous zinc ferrite materials*, cfi/Berichte der DKG, 59, 227-232, 1982.
- [121] Suchanicz J., **Kluczewska K.**, Czaja P., Handke B., Sokolowski M., Węgrzyn A., Stachowski G., *Influence of sintering conditions on structural, thermal, electric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics*, Phase Transitions, 91, 26-37, 2018.
- [122] Wiles D. B., Young R. A., *A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns*, Journal of Applied Physics, 14, 149-151, 1981.
- [123] Sung Y. S., Kim J. M., Cho J. H., et al. *Effects of Na nonstoichiometry in $(\text{Na}_{0.5+x}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic*, Applied Physics Letters, 96, 022901, 2010.

- [124] Sung Y. S., Kim J. M., Cho J. H., et al. *Effects of Bi nonstoichiometry in $(Bi_{0.5+x}Na_{0.5})TiO_3$ ceramics*, Applied Physics Letters, 98, 012902, 2011.
- [125] Hayati R., Barzegar A., *Microstructure and electrical properties of lead free potassium sodium niobate piezoceramics with nano ZnO additive*, Materials Science and Engineering: B, 172, 121–126, 2010.
- [126] Kreisel J., Glazer A. M., Jones G. O., et al. *An X-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(Na_{1-x}K_i)_0.5Bi_{0.5}TiO_3$ ($0 < x < 1$) solid solution*, Journal of Physics: Condensed Matter, 12, 3267–3280, 2000.
- [127] Suchanicz J., **Kluczevska K.**, Czaja P., Kania A., Handke B., Sokołowski M., Trubitsyn M. P., Kruzina T. V., *The influence of electric poling on structural, thermal, dielectric and ferroelectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics*, Ceramics International, 43, 17194-17201, 2017.
- [128] Petzelt J., Nuzhnyy D., Bvtun V., et al. *Peculiar Bi-ion dynamics in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ from terahertz and microwave dielectric spectroscopy*, Phase Transitions, 87, 953-965, 2014.
- [129] Rao B. N., Ranjan R., *Electric-field-driven monoclinic-to-rhombohedral transformation in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* , Physical Review B, 86 (2012), 134103.
- [130] Ruth D. E. J., Sundarakannan B., *Structural and Raman spectroscopic studies of poled lead-free piezoelectric sodium bismuth titanate ceramics*, Ceramics International, 42, 4475-4478, 2016.
- [131] Chen C., Zhang H., Deng H., Huang T., Li X., Zhao X., Hu Z., Wang D., Luo H., *5.0at%BaTiO₃ single crystals investigated by micro-Raman scattering*, Applied Physics Letters, 104, 142902:1–5, 2014.
- [132] Stumpe R., Wagner D., Bauerle D., *Influence of bulk and interface properties on the electric transport in ABO_3 perovskites*, Physica Status Solidi (A), 75, 143–154, 1983.
- [133] Lunkenheimer P., Bobnar V., Pronin A. V., Ritus A. I., Volkov A. A., Loidl A., *Origin of apparent colossal dielectric constants*, Physical Review B, 66, 052105, 2002.
- [134] Trolliard G., Dorcet V., *Reinvestigation of phase transitions in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ by TEM. Part II:second order orthorombic to tetragonal phase transition*, Chemistry of Materials, 20, 5061-5073, 2008.
- [135] Suchanicz J., Mercurio J. P., Konieczny K., *Electric properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.86}Ba_{0.14}TiO_3$ single crystal*, Ferroelectrics, 268, 357-362, 2002.
- [136] Hiruma Y., Yoshii K., Nagata H., Takenaka T., *Phase transition temperature and electrical properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - (Bi_{1/2}A_{1/2})TiO_3$ ($A = Li$ and K) lead-free ferroelectric ceramics*, Journal of Applied Physics, 103, 084121, 2008.

- [137] Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T., *Phase diagrams and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based solid solutions*, Journal of Applied Physics, 104, 124106, 2008.
- [138] Li M., Pietrowski M. J., De Souza R. A., Zhang H., Reaney I. M., Cook S. N., Kilner J. A., Sinclair D. C., *A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* , Nature Materials, 13, 31–35, 2014.
- [139] Wang C. C., Lei C. M., Wang G. J., Sun X. H., Li T., Huang S. G., Wang H., Li Y. D., *Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in SrTiO_3 at high temperatures*, Journal of Applied Physics 113, 094103:1-9, 2013.
- [140] Avramenko V. P., Kruzina T. V., Kudzin A. Y., Sokolyanskii, *Peculiarities of electrophysical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals*, Ferroelectrics, 174, 71-75, 1995.
- [141] Saha S., Krupanidhi S. B., *Dielectric response in pulsed laser ablated $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films*, Journal of Applied Physics, 87, 849-854, 2000.
- [142] Scott J. F., Araujo C. A., Melnick B. M., McMillan L. D., Zuleeg R., *Quantitative measurement of space-charge effects in lead zirconate-titanate memories*, Journal of Applied Physics, 70, 382-390, 1991.
- [143] Huey R. M., Taylor R. McK., *Anomalous discharges in ferroelectrics*, Journal of Applied Physics, 34, 1557-1560, 1963.
- [144] Grushvskiy J. A., Slencov A. J., *Elektrytsky Islydovana Titanatov Barya i Stronca*, Izvestia Vyssih Ucebnyh Zavedenij Fizika, 2, 45-49, 1969 (po rosyjsku).
- [145] Burgienko V. J., Marincuk V. K., Bietous V. M., *Elektryceskye Swoystwa Titanata Barya i Tiatanata Stronca*, Fizika Tverdogo Tela, 12, 46-50, 1970 (po rosyjsku).
- [146] Wieder H. H., *Retarded polarization phenomena in BaTiO_3 crystals*, Journal of Applied Physics, 27, 413-416, 1956.
- [147] Kao K. C., Hwang W., *Electrical transport in solids*, Oxford: Pergamon Press. 1981.
- [148] Das T., Nicholas J.D., Qi Y., *Long-range charge transfer and oxygen vacancy interactions in strontium ferrite*, J. Mater. Chem. A, 2017, 5,4493
- [149] Grekov A.A., Korchagina N.A., Rogach E.D., Savchenko E.A. *Slow relaxation processes in SbSI crystals*. Ferroelectrics 1982, 45, 71-75.
- [150] Kusz J., Suchanicz J., Böhm H., Warczewski J., *High temperature X-ray single crystal study of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* , Phase Transition, 70, 223–239, 1999.
- [151] Suchanicz J., Kusz J., Böhm H., Stopa G., *Structural and electric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.88}\text{Ba}_{0.12}\text{TiO}_3$* , Journal of Materials Science, 42, 7827–7831, 2007.

- [152] Suchanicz J., Lewczuk U., Konieczny K., *Effect of Ba doping on the structural, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics*, Ferroelectrics, 497, 85–91, 2016.
- [153] Lewczuk-Jodłowiec U., Suchanicz J., Sitko D., Konieczny K., *Thermal properties of NBT-BT systems*, Phase Transitions, 90, 818-823, 2017.
- [154] Petzelt J., Nuzhnyy D., Bovtun V., et al., *BZT and NBT lead free perovskite relaxors - comparison with lead-based relaxors*, Phase Transitions, 88, 320-332, 2015.
- [155] Suchanicz J., Jankowska-Sumara I., Kruzina T. V., *Raman and infrared spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ceramics*, Journal of Electroceramics, 27, 45-50, 2011.
- [156] Dudkiewicz E. M., Suchanicz J., Bovtun V., et al., *Raman spectra and anomalies of dielectric properties and thermal expansion of lead-free $(1 - x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0.08$ and 0.1) ceramics*, Phase Transitions, 89, 823-828, 2016.
- [157] Schütz, D. et al. *Lone-pair-induced covalency as the cause of temperature – and field-induced instabilities in bismuth sodium titanate*, Advanced Functional Materials, 22, 2285- 2294, 2012.

Spis rysunków

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Schemat polaryzacji elektronowej: a) bez pola elektrycznego, b) pod polem elektrycznym [7] | 15 |
| 1.2 | Schemat polaryzacji jonowej: a) bez pola elektrycznego, b) w polu elektrycznym [7] | 15 |
| 1.3 | Schemat polaryzacji dipolowej [7] | 16 |
| 1.4 | Podział materiałów dielektrycznych | 17 |
| 1.5 | Pętla histerezy elektrycznej [6] | 19 |
| 1.6 | Perowskit o strukturze ABO_3 : a) komórka elementarna, b) fragment sieci krystalograficznej, A, B, O - pierwiastki wchodzące w skład związku [15] | 20 |
| 1.7 | Wykres zależności $1/\varepsilon$ od temperatury dla: a) przemiany fazowej I-go rodzaju, b) przemiany fazowej II-rodzaju, c) rozmytej przemiany fazowej (na podstawie [31]) | 22 |
| 1.8 | Cechy charakterystyczne klasycznych ferroelektryków (a-b) i relaksatorów (c) (na podstawie [32]) | 22 |
| 1.9 | Przemiany fazowe zachodzące w $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ oraz jego charakterystyczne temperatury T_d i T_m (na podstawie [46]) | 25 |
| 1.10 | Schematyczne przedstawienie warunku Wulfa-Bragga (na podstawie [74]) | 28 |
| 1.11 | Schemat widma ramanowskiego (na podstawie [78]) | 30 |
| 1.12 | Schematyczne przedstawienie przejść energetycznych w widmie ramanowskim (grubość strzałek oznacza intensywność pasm), na podstawie [78] | 30 |
| 1.13 | Typowa charakterystyka I-U w przypadku wstrzykiwania nośników jednego ładunku (na podstawie [6]) | 38 |
| 1.14 | Schematyczne przedstawienie prądów ładowania I_p i rozładowania I_d (opracowanie własne) | 41 |
| 1.15 | Standardowy obraz pętli histerezy dla materiału ferroelektrycznego (na podstawie [6]) | 44 |
| 1.16 | Schematyczne zobrazowanie przepływu ciepła przez próbkę badaną i referencyjną podczas badania kalorymetrycznego (na podstawie [112]) . . | 45 |
| 2.1 | Warunki technologiczne otrzymywania próbek NBT - wspólne dla wszystkich badanych próbek | 52 |
| 2.2 | Warunki technologiczne otrzymywania próbek NBT - warunki wytwarzania próbek S1, S2, S3 oraz S4 | 53 |
| 2.3 | Zdjęcie prezentuje wagę RADWAG AS 310.R2 (źródło własne) | 54 |
| 2.4 | Widma rentgenowskie badanych próbek w temperaturze pokojowej [121] | 56 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.5 | Widma rentgenowskie próbek S1 i S3 ceramiki NBT z wyszczególnieniem refleksów $(110)_c$, $(111)_c$ i $(200)_c$ [127] | 57 |
| 2.6 | Widma rentgenowskie dla spolaryzowanych próbek S1 i S3 z wyszczególnieniem refleksów $(110)_c$, $(111)_c$, $(200)_c$ [127] | 59 |
| 2.7 | Widma rentgenowskie dla spolaryzowanych próbek S1 i S3 z wyszczególnieniem refleksów $(110)_c$, $(111)_c$, $(200)_c$ [127] | 59 |
| 2.8 | Widmo EDS tytanianu sodowo-bismutowego NBT: a) próbka S1, b) próbka S2, c) próbka S3, d) próbka S4 | 60 |
| 2.9 | Obraz mikrostruktury próbek wykonany skaningowym mikroskopem elektronowym: a) próbka S1, b) próbka S2, c) próbka S3, d) próbka S4 [121] | 62 |
| 2.10 | Widma ramanowskie NBT: a) dla próbek S1, S2, S3 i S4 [121], b) pasmo 138cm^{-1} dla próbek S2 i S3, c) pasmo w zakresie wysokich częstotliwości dla wszystkich badanych próbek | 63 |
| 2.11 | Widma ramanowskie próbek NBT w temperaturze pokojowej: a) dla próbki S1 spolaryzowanej i niespolaryzowanej, b) dla próbki S3 spolaryzowanej i niespolaryzowanej [127] | 65 |
| 2.12 | Widma Ramana próbki S3 w temperaturze pokojowej z uwzględnieniem zmiany kształtu modów nisko-częstotliwościowych (z lewej strony) oraz wysoko-częstotliwościowych (z prawej strony) | 65 |
| 2.13 | Zależność przenikalności elektrycznej ϵ i stratności dielektrycznej $\tan\delta$ od temperatury/częstotliwości dla badanych próbek ceramiki NBT: a) S1, b) S2, c) S3, d) S4 [121, 127] | 67 |
| 2.14 | a) Zależność przenikalności elektrycznej ϵ od temperatury dla próbek ceramiki NBT w procesie grzania dla częstotliwości 10kHz; b) pochodna przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury dla częstotliwości 10kHz w procesie grzania w zakresie do 250°C ; c) pochodna przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury/częstotliwości dla próbki S3 w procesie grzania w zakresie do 300°C [121]; d) zależność $\tan\delta(T)$ dla badanych próbek w procesie grzania dla częstotliwości 10kHz | 68 |
| 2.15 | Względna przenikalność elektryczna w funkcji temperatury w procesie grzania/chłodzenia dla badanych próbek przy częstotliwości pola pomiarowego 10kHz | 69 |
| 2.16 | Względna przenikalność elektryczna $\epsilon(T)$ w procesie grzania/chłodzenia dla próbki a) S1 i b) S3 (wstawka: histereza temperaturowa dla próbki S3) | 70 |
| 2.17 | Zależność przenikalności elektrycznej ϵ od temperatury/częstotliwości dla spolaryzowanych próbek: a) dla próbki S1 [127], b) dla próbki S2, c) dla próbki S3 [127], d) dla próbki S4 | 72 |
| 2.18 | Zależność stratności dielektrycznej $\tan\delta$ od temperatury/częstotliwości dla spolaryzowanych próbek: a) dla próbki S1 [127], b) dla próbki S2, c) dla próbki S3 [127], d) dla próbki S4 | 73 |
| 2.19 | Krzywe zależności $(d\epsilon/dT) - T$ dla zakresu niskotemperaturowego: a) dla niespolaryzowanej próbki S1, b) dla spolaryzowanej próbki S1, c) dla niespolaryzowanej próbki S3, d) dla spolaryzowanej próbki S3 [127] | 74 |
| 2.20 | Zależność przenikalności elektrycznej od częstotliwości dla niespolaryzowanych i spolaryzowanych próbek S1 i S3 ceramiki NBT w temperaturze pokojowej [127] | 75 |

| | | |
|------|---|-----|
| 2.21 | Zależność przenikalności elektrycznej ϵ od temperatury w procesie grzania przy 100kHz dla próbek ceramiki NBT: a) dla próbki S1 - niespolaryzowanej i spolaryzowanej, b) S3 - niespolaryzowanej i spolaryzowanej | 76 |
| 2.22 | Zależność $\ln\sigma(\frac{1000}{T})$ przy różnych częstotliwościach dla badanych próbek NBT: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4 | 79 |
| 2.23 | Zależność $\ln\sigma_{dc}(\frac{1000}{T})$ dla badanych próbek ceramiki NBT: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4 | 81 |
| 2.24 | Przewodnictwo zmiennoprądowe σ_{AC} w funkcji częstotliwości w różnych temperaturach dla badanych próbek ceramiki NBT: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4 | 82 |
| 2.25 | Temperaturowa zależność gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_f)$ [83]. Wstawki prezentują częstotliwościową zależność gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_f)$: a - w zakresie temperatur 60 – 220°C, b - w zakresie temperatur 320 – 540°C | 83 |
| 2.26 | Zależność energii $W_m(a)$ oraz minimalny dystans R_{min} (b) od temperatury dla ceramiki NBT [83] | 84 |
| 2.27 | Widmo modułu zespolonego (M' od M'') w różnych temperaturach dla badanych próbek ceramiki NBT: a) dla próbki S1 [83], b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4 | 86 |
| 2.28 | Zależność urojonej części modułu zespolonego M'' od częstotliwości dla badanych próbek materiału NBT (wstawki a', b', c' i d' przedstawiają zależności w wybranych temperaturach wraz z widocznymi pikami odpowiednio dla próbek S1 [83], S2, S3 i S4) | 87 |
| 2.29 | Zależność czasu relaksacji τ od $1/T$ obliczonego z wykresu $M''(f)$ dla badanych próbek materiału NBT a) dla granicy ziaren próbki S1 - pik I [83], b) dla wnętrza ziaren próbki S1 - pik II, c) dla próbki S2 - pik I, d) dla granicy ziaren próbki S3 - pik I, e) dla wnętrza ziaren próbki S3 - pik II, f) dla próbki S4 - pik I | 88 |
| 2.30 | Przykładowa próbka do badań współczynnika Seebecka (źródło własne) | 89 |
| 2.31 | Siła elektromotoryczna uzyskana dla badanych próbek w temperaturach 190°C, 210°C oraz 320°C | 89 |
| 2.32 | Współczynnik Seebeck'a wyliczony z nachylenia krzywych $E_\alpha(\Delta T)$ dla badanych próbek w zakresie temperatur 40 – 400°C | 90 |
| 2.33 | Koncentracja nośników ładunku n w funkcji temperatury dla badanych próbek | 92 |
| 2.34 | Ruchliwość nośników ładunku μ w funkcji temperatury dla badanych próbek | 93 |
| 2.35 | Krzywe $I(U)$ uzyskane dla różnych czasów w temperaturach 150, 170 i 210°C [83] | 94 |
| 2.36 | Zależność prądów ładowania od czasu dla próbki S1 spolaryzowanej polem elektrycznym o natężeniu 5kV/cm, 15kV/cm i 20kV/cm w różnych temperaturach [83] | 98 |
| 2.37 | Zależność prądów rozładowania od czasu dla próbki S1 spolaryzowanej polem elektrycznym o natężeniu 5kV/cm w czasie 1h i 2h w różnych temperaturach [109] | 100 |

| | | |
|------|---|-----|
| 2.38 | Zależność prądów rozładowania od czasu dla próbki S1 spolaryzowanej polem elektrycznym o natężeniu 15kV/cm w czasie 1h i 2h w różnych temperaturach [109] | 101 |
| 2.39 | Zależność $\ln Q(1/T)$ dla próbki S1 polaryzowanej polem o natężeniu 15kV/cm przez 2h [109] | 102 |
| 2.40 | Pętle histerezy elektrycznej dla badanych próbek NBT w temperaturze pokojowej [121] | 103 |
| 2.41 | Pętle histerezy elektrycznej dla badanych próbek NBT w wysokich temperaturach: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4 [127] | 104 |
| 2.42 | Wykres zależności polaryzacji resztkowej od temperatury dla badanych próbek NBT uzyskany z badań piroelektrycznych [121] | 106 |
| 2.43 | Pętle histerezy elektrycznej dla spolaryzowanych próbek NBT w wysokich temperaturach: a) dla próbki S1 po polaryzacji 25kV/cm, b) dla próbki S2 po polaryzacji 20kV/cm, c) dla próbki S3 po polaryzacji 25kV/cm [127] | 109 |
| 2.44 | Krzywe skaningowej kalorymetrii różnicowej dla badanych próbek NBT w grzaniu i chłodzeniu [121]. Strzałki wskazują lokalne słabo widoczne anomalie krzywych DSC(T) dla próbki S3 | 110 |
| 2.45 | Krzywe skaningowej kalorymetrii różnicowej dla badanych próbek NBT w grzaniu: a) dla próbki S1 - niespolaryzowanej i spolaryzowanej, b) S3 - niespolaryzowanej i spolaryzowanej [127] | 112 |
| 2.46 | Przykładowa próbka do badań rozszerzalności cieplnej (źródło własne) | 113 |
| 2.47 | Zależność rozszerzalności cieplnej od temperatury dla badanych próbek: a) dla próbki S1, b) dla próbki S2, c) dla próbki S3, d) dla próbki S4 | 114 |
| 2.48 | Kierunki pomiarowe prędkości fal ultradźwiękowych | 115 |
| 2.49 | Wartości stałych materiałowych otrzymanych z pomiarów prędkości fal ultradźwiękowych dla badanych próbek: a) liczba Poisson'a, b) moduł Young'a, c) moduł Kirchhoff'a, d) moduł sprężystości objętościowej, e) związek pomiędzy G i E dla badanych próbek | 116 |

Spis tabel

| | | |
|------|--|-----|
| 1.1 | <i>Energie wiązań chemicznych [4]</i> | 14 |
| 1.2 | <i>Chakterystyka komórki elementarnej NBT [34]</i> | 23 |
| 1.3 | <i>Właściwości pierwiastków wchodzących w skład NBT [35, 36]</i> | 23 |
| 2.1 | <i>Wartości gęstości badanych próbek ceramiki NBT uzyskanych za pomocą metody Archimedesesa</i> | 54 |
| 2.2 | <i>Parametry stałych sieciowych oraz dystorsja sieci dla badanych próbek ceramiki NBT [121]</i> | 55 |
| 2.3 | <i>Stałe sieciowe i dystorsja sieci krystalograficznej dla spolaryzowanych próbek ceramiki NBT w temperaturze pokojowej [127]</i> | 58 |
| 2.4 | <i>Analiza składu chemicznego badanych próbek ceramiki NBT</i> | 61 |
| 2.5 | <i>Średnie wielkości ziaren dla badanych próbek ceramiki NBT</i> | 62 |
| 2.6 | <i>Przewodnictwo badanych próbek ceramiki NBT</i> | 77 |
| 2.7 | <i>Wartości napięć V_{SCLC} i V_{TFL} dla ceramiki NBT w temperaturach 150, 170 i 210°C [83]</i> | 96 |
| 2.8 | <i>Gęstość pułapek N_t, energia pułapkowania E_t poniżej krawędzi pasma przewodzenia i współczynnik θ ceramiki NBT w temperaturach 150, 170, 210°C [83]</i> | 96 |
| 2.9 | <i>Temperatury procesu depolaryzacji dla badanych próbek ceramiki NBT</i> | 105 |
| 2.10 | <i>Parametry piezoelektryczne badanych próbek w temperaturze pokojowej</i> | 106 |
| 2.11 | <i>Parametry piezoelektryczne badanych próbek S1 i S3 w różnych temperaturach</i> | 107 |
| 2.12 | <i>Temperatury występowania efektów cieplnych DSC i entalpie przemian fazowych niespolaryzowanych i spolaryzowanych próbek ceramiki NBT [127]</i> | 111 |
| 2.13 | <i>Stałe materiałowe badanych próbek wyznaczone metodą ultradźwiękową</i> | 115 |
| 3.1 | <i>Zestawienie wyników pomiarów dielektrycznych(ϵ i $\tan\delta$) (przy 1kHz i 100kHz) oraz przewodnictwa stało-prądowego (σ_{DC}) i polaryzacji resztkowej (P_r) dla badanych próbek ceramiki NBT w temperaturze pokojowej [121].</i> | 117 |

Publikacje autorki

1. J. Suchanicz, M. Karpierz, K. Konieczny, **K. Kluczevska**, Effect of PMN addition on the structural, dielectric and ferroelectric properties of BT ceramics, *Ferroelectrics*, 497(1), 100-106, 2016.
2. J. Suchanicz, V. Bovtun, E. M. Dutkiewicz, K. Konieczny, D. Sitko, **K. Kluczevska**, A. Wajda, A. Kalvane, A. Sternberg, Dielectric, thermal and Raman spectroscopy studies of lead-free $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0, 0.04$ and 0.06) ceramics, *Phase Transitions*, 89(7-8), 856-862, 2016.
3. E. M. Dutkiewicz, J. Suchanicz, V. Bovtun, K. Konieczny, P. Czaja, **K. Kluczevska**, B. Handke, M. Antonova, A. Sternberg, Raman spectra and anomalies of dielectric properties and thermal expansion of lead-free $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - xSrTiO_3$ ($x = 0, 0.08$ and 0.1) ceramics, *Phase Transitions*, 89 (7-8), 823-828, 2016.
4. E. M. Dutkiewicz, J. Suchanicz, K. Konieczny, P. Czaja, **K. Kluczevska**, H. Czternastek, M. Antonova, A. Sternberg, Electrical transport in lead-free $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics ($x = 0, 0.01$ and 0.02), *Phase Transitions*, 90(9), 824-830, 2017.
5. M. Karpierz, J. Suchanicz, K. Konieczny, **K. Kluczevska**, Influence of $PbTiO_3$ doping on semiconductor behavior of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, *Phase Transitions*, 90(9), 840-846, 2017.
6. J. Suchanicz, D. Sitko, E. Nogas-Cwikel, B. Handke, P. Jelen, P. Klimczyk, H. Czternastek, **K. Kluczevska**, Thermal, Raman, dielectric and ferroelectric properties of $0.975BaTiO_3 - 0.025Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramic, *Ferroelectrics*, 511(1), 69-75, 2017.
7. J. Suchanicz, H. Czternastek, **K. Kluczevska**, P. Czaja, A. Węgrzyn, M. Sokolowski, E. M. Dutkiewicz, Effect of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ addition on structural, dielectric, Raman, and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 66(4), 409-415, 2017.
8. P. Czaja, J. Suchanicz, E.M. Dutkiewicz, K. Konieczny, **K. Kluczevska**, D. Sitko, A. Węgrzyn, M. Antonowa, A. Stenberg, Influence of uniaxial pressure on dielectric properties of $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - xSrTiO_3$ for $x = 0.01, 0.04$, and 0.1 ceramics, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 66(4), 396-402, 2017.
9. J. Suchanicz, **K. Kluczevska**, P. Czaja, A. Kania, B. Handke, M. Sokolowski, M.P. Trubitsyn, T.V. Kruzina, The influence of electric poling on structural,

- thermal, dielectric and ferroelectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, *Ceramics International*, 43(18), 17194-17201, 2017.
10. J. Suchanicz, K. Konieczny, K. Świerczek, M. Lipiński, M. Karpierz, D. Sitko, H. Czternastek, **K. Kluczevska**, Electrical transport in low-lead $(1 - x)BaTiO_3 - xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ceramics, *Journal of Advanced Ceramics*, 6(3), 207-219, 2017.
 11. P. Czaja, A. Węgrzyn, **K. Kluczevska**, Ł. Nowak, Chapter 5: Influence of technology conditions for the quality of modern oxygen materials, W: The Quality Aspects of Materials, Technology and Management, R. Ulewicz, P. Kawulok (red.), Oficyna Wydawnicza Stowarzyszenia Menedżerów Jakości i Produkcji, Częstochowa 2017, s. 49-56.
 12. **K. Kluczevska**, W. Śmiga, P. Czaja, K. Konieczny, C. Kuś, Badanie właściwości termoelektrycznych roztworu stałego $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ (dla $x = 0 - 0,06$), *Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis. Studia Technica* 251(10), 81-89, 2017.
 13. J. Suchanicz, **K. Kluczevska**, P. Czaja, B. Handke, M. Sokolowski, A. Węgrzyn, G. Stachowski, Influence of sintering conditions on structural, thermal, electric and ferroelectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, *Phase Transitions*, 91(1), 26-37, 2018.
 14. J. Suchanicz, E. M. Dutkiewicz, P. Czaja, **K. Kluczevska**, M. Antonova, A. Sternberg, $SrTiO_3$ -doping effect on dielectric and ferroelectric behavior of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, *Ferroelectrics*, 524, 9-13, 2018.
 15. J. Suchanicz, P. Czaja, **K. Kluczevska**, H. Czternastek, M. Sokolowski, A. Węgrzyn, The Influence of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -doping on the thermoelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics, *Phase Transitions*, 91, 1036-1043, 2018.
 16. M. Dziubaniuk, J. Wyrwa, M. Rękas, **K. Kluczevska**, P. Czaja, J. Suchanicz, The Sr doping influence on $K_{0.5}Bi_{0.5} - xSr_xTiO_3$ electrochemical properties, W: EYEC Monograph: 7th European Young Engineers Conference, Faculty of Chemical and Process Engineering Warsaw University of Technology, Warszawa, 2018, s.145-158.
 17. K. Schneider, **K. Kluczevska**, M. Dziubaniuk, J. Wyrwa, Electrical Properties and Defect Structure of Vanadium Pentoxide Polycrystalline, W: EYEC Monograph: 7th European Young Engineers Conference, Faculty of Chemical and Process Engineering Warsaw University of Technology, Warszawa, 2018, s. 227-240.
 18. M. Dziubaniuk, J. Wyrwa, M. Rękas, **K. Kluczevska**, The electrochemical properties of La doped $BiFeO_3$ ceramics, W: EYEC Monograph: 7th European Young Engineers Conference, Faculty of Chemical and Process Engineering Warsaw University of Technology, Warszawa, 2018, s. 366-374.
 19. **K. Kluczevska**, D. Sitko, J. Suchanicz, P. Czaja, Isothermal depolarization currents of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, *Phase Transitions*, 91, 1060-1066, 2018.

20. J. Suchanicz, H. Czternastek, **K. Kluczevska**, D. Sitko, P. Czaja, K. Konieczny, M. Nowakowska-Malczyk, A. Węgrzyn, Thermal conductivity of $(1 - x)BaTiO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$ and 0.15), *Ferroelectrics*, 538 (1), 52-56, 2019.
21. P. Czaja, J. Suchanicz, M. Wąs, **K. Kluczevska-Chmielarz**, M. Dziubaniuk, The microstructure and dielectric properties of a solid solution $(1 - x)K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - xSrTiO_3$ for $x=0.001$ ceramics, *Proceedings of SPIE*, 11054, 110540N-1-110540N-6, 2019.
22. P. Czaja, J. Suchanicz, M. Piasecki, **K. Kluczevska**, W. Hudy, The Influence of Technological Conditions on Dielectric and Optical Properties of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 538(1), 91-95, 2019.
23. D. Sitko, M. Dziubaniuk, J. Suchanicz, **K. Kluczevska**, K. Konieczny, A. Kalvane, M. Nowakowska-Malczyk, Effect of *Cu* doping on $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$ electrical properties studied by means of electrical impedance spectroscopy, *Integrated Ferroelectrics*, 196 (1), 78-86, 2019.
24. P. Czaja, M. Piasecki, M. B. Zapart, J. Suchanicz, K. Konieczny, J. Michniowski, D. Sitko, G. Stachowski, **K. Kluczevska-Chmielarz**, Significant Increment of the Dielectric Permittivity and Domain Properties in the $(1 - x)PbTiO_3 - x(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ Crystals, *Archives of Metallurgy and Materials*, 65 (1), 163-168, 2020.
25. P. Czaja, J. Suchanicz, M. Wąs, J. Michniowski, **K. Kluczevska-Chmielarz**, M. Sokołowski, Lead-free ceramics based on potassium-bismuth titanate $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, W: *2D and Quasi-2D Composite and Nanocomposite Materials: Properties and Photonic Applications*, edited by: Ross McPhedran, Simon Gluzman, Vladimir Mityushev, Natalia Rylko, Amsterdam: Elsevier, 2020.
26. J. Suchanicz, M. Wąs, M. Nowakowska-Malczyk, P. Jeleń, K. Konieczny, P. Czaja, **K. Kluczevska-Chmielarz**, D. Sitko, T. V. Kruzina, M. Sokołowski, Electric properties of *Fe*-doped $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics in unpoled and poled state, *Phase Transitions*, 93 (9), 877-882, 2020.
27. J. Suchanicz, **K. Kluczevska-Chmielarz**, D. Sitko, G. Jagło, Electrical transport in lead-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, *Journal of Advanced Ceramics* (zaakceptowane do druku).

Udział w konferencjach

1. XXII Polish-Czech Seminar, Structural and Ferroelectric Phase Transitions, Hucisko, Poland, May 16-20, 2016 – sesja posterowa.
2. Functional Materials and Nanotechnologies Tartu, Estonia in April, 24-27, 2017 – sesja posterowa.
3. The 4th International Conference on Advanced Electromaterials ICAE 2017, November 21-24, 2017 – sesja posterowa.
4. 7th European Young Engineers Conference, Warsaw, Poland, April 23-25, 2018 – prezentacja ustna.
5. XXIII Czech-Polish seminar: Structural and ferroelectric phase transitions, XXIII Czech-Polish seminar, 2018-05-21 - 2018-05-25 Kouty Czech Republic – sesja posterowa
6. 12th International Scientific Conference on Functional Materials and Nanotechnologies FM&NT-2018, October 2-5, 2018, Riga Latvia - sesja posterowa
7. 10th INTERNATIONAL CONFERENCE ENGINEERING, COMPUTER SCIENCE AND EDUCATION 2018, ECSE 2018, 2018-11-21 – 2018-11-23 Białka Tatrzańska, Polska – sesja posterowa
8. Superconductivity & Particle AcceleratorS, SPAS2018, 2018-11-27 - 2018-11-29 Kraków, Polska – prezentacja ustna
9. XI SEMINARIUM “Nowoczesne technologie, materiały i metody badawcze w teorii i praktyce” Komisja Metalurgiczno-Odlewnicza PAN O/ Kraków, Białka Tatrzańska 4.03 - 6.03.2020 – referat.